FEB 2.5 1933

NEUE FOLGE · BAND 136 · HEFT 3—4

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Ausgegeben am 7. Februar 1933

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey: Phenoxy-, Phenthio- und Phenseleno-Gruppen als Auxochrome in Triphenylcarbeniumsalzen. (Heteropolare, XIX.) (Experimentell bearbeitet von F. Harenberg) 49

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel)

Ernst Eigenberger: Isomerieerscheinungen in der β-Reihe der Eläostearinsäure. Mit 9 Figuren 75

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Panjab-Universität in Lahore (Indien)

Jnanendra Nath Rây, Gurcharan Singh Ahluwalia und Basheshar Das Kochhar: Versuche zur Darstellung von Mitteln gegen Malaria 117

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

R. Stollé und Fr. Hanusch: Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin mit Natriumazid 120

Mitteilung aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John und Georg Behmel: Chinolinderivate, XLI. Derivate der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure 121

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

P. Pfeiffer und E. Ochiai: Unterscheidung von O-Methyl- und N-Methylgruppen 125

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 136, Heft 3–4 Februar 1933

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Phenoxy-, Phenthio- und Phenseleno-Gruppen als Auxochrome in Triphenylcarbeniumsalzen

(Heteropolare, XIX)

Von W. Dilthey

(Experimentell bearbeitet von F. Harenberg)

(Eingegangen am 17. Dezember 1932)

Während der Einfluß von Methoxygruppen auf die Farbe und Salzbeständigkeit von Triphenylcarbeniumsalzen gut untersucht ist[1]) und vor einigen Jahren K. Brand[2]) auch Methio-triteniumsalze dargestellt und beschrieben hat, fehlt es bisher noch ganz an vergleichenden Untersuchungen über die Wirkung von Phenoxy-, Phenthio- und Phenseleno-Gruppen. Die Untersuchung derartiger Salze versprach insofern besonders interessante Resultate, als größere Unterschiede bezüglich der Verschiebung von Farbe und Salzbeständigkeit zu erwarten waren, als bisher beobachtet werden konnten.

Triphenylcarbeniumperchlorat bildet bekanntlich Krystalle von intensiv gelber Farbe. Nach K. A. Hofmann[3]) existiert eine wasserfreie und eine 1 Mol. Wasser enthaltende Form des Salzes, die sich in Farbe und Krystallform nur wenig oder gar nicht voneinander unterscheiden. Während es leicht gelang, in wasserfreien Medien das wasserfreie Salz zu erhalten (Schmp. 150°), gelang die Isolierung des Monohydrates nicht. Wohl aber konnte beobachtet werden, daß das wasserfreie

[1]) A. Baeyer u. W. Villiger, Ber. **35**, 1189, 3020 (1902); Ber. **36**, 2787 (1903); Bistrzycki u. Herbst, Ber. **35**, 3137 (1902); Ber. **36**, 2324 (1903); K. Ziegler u. E. Boye, Ann. Chem. **458**, 229—243 (1927); W. Dilthey u. W. Alfuß, Ber. **69**, 2078 (1929).

[2]) K. Brand, dies. Journ. [2] **109**, 1—40 (1925).

[3]) K. A. Hofmann, Ber. **42**, 4856 (1909); K. A. Hofmann, H. Kunreuther u. A. Thal, Ber. **43**, 185 (1910).

Salz äußerst hygroskopisch ist und selbst im $CaCl_2$-Exsiccator an Gewicht zunimmt, ohne daß nach Aufnahme von 1 Mol. H_2O ein Haltepunkt zu beobachten gewesen wäre. Hierbei tritt nach und nach hydrolytische Zersetzung ein. Das Perchlorat ist demnach zwar intensiv gelb, aber sehr unbeständig.

Der Eintritt von Methoxygruppen in dieses Perchlorat — behandelt seien nur die p-Stellungen — führt nun erstens eine gar nicht unerhebliche Farbvertiefung — zur Orientierung dient die Tab. I —, als auch gleichzeitig eine Verbesserung der Hydrolysenbeständigkeit herbei; diese — von verschiedenen Seiten gemessen — ergab zwar etwas voneinander abweichende Werte, war aber in bezug auf eine erhebliche Zunahme der Hydrolysenechtheit ganz eindeutig und führte beim 4,4′,4″-Trianisyltriteniumperchlorat sogar zu einem recht beständigen Salz. Letzteres ist um ein vielfaches beständiger als das entsprechende 4,4′-Dimethoxy-analoge, in der Farbe aber gegenüber diesem nicht nur nicht weiter bathochrom, sondern sogar leicht hypsochrom beeinflußt.[1])

Diesem Bilde entsprechen auch die 4-Meth-thio-tritenium-salze von K. Brand[2]), bei denen durch den Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel ein außerordentlich starker bathochromer Effekt hervorgerufen, die Hydrolysenbeständigkeit aber sehr bedeutend herabgesetzt wird.

Ehe nun die Wirkung der erstmalig in den Triphenylmethankern eingeführten Gruppen beschrieben wird, sei vorwegbemerkt, daß es nicht in allen Fällen gelang, die Perchlorate zu isolieren. Auch die Reindarstellung der Carbinole war nicht leicht, sie geschah fast ausnahmslos nach der Grignardschen Methode. Da es aber einerseits recht schwierig war, die betreffenden Ketone quantitativ mit Phenylmagnesiumbromid umzusetzen, anderseits auch die 4-Brom-diphenyläther recht schwer mit Magnesium in Reaktion zu bringen waren, waren die erhaltenen Carbinole stets durch nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien mehr oder weniger derart verunreinigt, daß auf ihre und der Perchlorate Reindarstellung verzichtet werden mußte.

[1]) Die übliche, aber vielleicht nur scheinbar richtige Kennzeichnung der Wirkung des dritten Auxochroms als hypsochrom sei hier beibehalten.

[2]) A. a. O.

Tabelle 1

Lösungsfarben der Triteniumionen und Absorptionsmaxima der Perchlorate[1])

Tabelle 1

Lösungsfarben der Triteniumionen und Absorptionsmaxima der Perchlorate[1])

Name (Mono-)	Lösung in Eisessig $HClO_4$	Lösung in H_2SO_4 konz.	Maximum mμ	Name (Di-)	Lösung in Eisessig $HClO_4$	Lösung in H_2SO_4 konz.	Maximum mμ	Name (Tri-)	Lösung in Eisessig $HClO_4$	Lösung in H_2SO_4 konz.	Maximum mμ
Triphenyl-carbenium-	gelb	gelb	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Mono-methoxy - - -	orange-gelb	orange-gelb	475	4,4′-Di-methoxy - - -	orange (roter Ablauf)	orange	500	4,4′,4″-Tri-methoxy - - -	orange	orange	482
4-Mono-phenoxy - - -	gelb-orange	orange (rot-stichig)	477	4,4′-Di-phenoxy - - -	orange-rot	orange (rot-stichig)	500	4,4′,4″-Tri-phenoxy - - -	rot-orange (intensiv)	orange (rot-stichig)	483
4-Mono- [2]) methio - - -		rot-violett	546	4,4′-Di- [2]) methio - - -		blau-stichig grün	600 und 470	4,4′,4″-Tri- [2]) methio - - -		blau-violett	577
4-Mono-phenthio - - -	violett	violett	542	4,4′-Di-phenthio - - -	blaugrün (verdünnt) violett-blau (konz.)	blaugrün und blau-violett	595 und 475	4,4′,4″-Tri-phenthio - - -	blau (leicht violett-stichig)	blau (leicht violett-stichig)	576
4-Mono-phenseleno - - -	violett-blau	violett-blau	571	4,4′-Di-phenseleno - - -	blaugrün (verdünnt) blau (konz.)	blau (grün-stichig)	624 und 495	4,4′,4″-Tri-phenseleno - - -	blau	blau	607

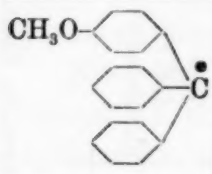
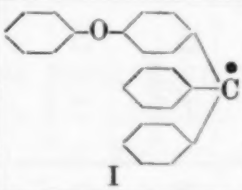
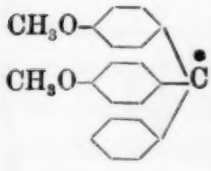
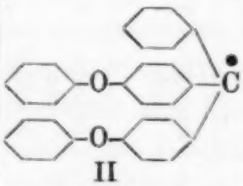
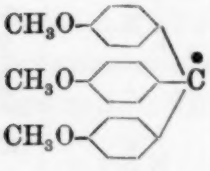
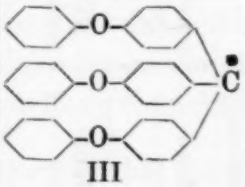
[1]) Es kamen 0,0001 molare Lösungen in Eisessig–Überchlorsäure zur Messung.

[2]) Diese Angaben wurden der Arbeit von K. Brand, dies. Journ. [2] **109**, 1 (1925) entnommen.

In solchen Fällen wurden daher die Lösungsfarben der möglichst rein dargestellten Carbinole mit den in den Tabellen bezeichneten Säuren angegeben. Etwas leichter war es schon, einige Methane rein darzustellen, indem die Rohmasse des Carbinols mit Zink in Eisessiglösung reduziert wurde.

Die Phenoxygruppe (C_6H_5O–)

Was nun die Wirkung der von uns eingeführten Phenoxygruppe betrifft, so sei vorweggenommen, daß es nicht gelang, das Monophenoxy-triteniumperchlorat krystallin zu erhalten; wohl aber gelang es, die Di- und Tri-phenoxy-triteniumperchlorate in Substanz zu fassen. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, ist der Grundton der 3 Perchlorate orange bis orange-rot, ein Farbton, der sich von dem der Methoxyvertreter nur wenig unterscheidet. Auch die Lage der Absorptionsmaxima ist so ähnlich, daß sie sich fast decken. Ebenso wie bei den Methoxyvertretern ist auch hier ein hypsochromer Effekt des dritten Auxochroms festzustellen.

Formel [1])	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
	orange-gelb	475	 I	gelb-orange	477
	orange (roter Ablauf)	500	 II	orange-rot	500
	gelb-orange	482	 III	rot-orange	483

[1]) In alle Tabellen ist jeweils die Formel des substituierten Triteniums-Ions eingesetzt worden.

Die Intensitäten konnten an dem von uns benutzten Spektroskop nicht gemessen werden, scheinen aber von Monophenoxy- nach Triphenoxy-triteniumperchlorat erheblich zuzunehmen, wie schon aus der wesentlichen Zunahme der Breite der Absorptionsstreifen hervorgeht. Weniger ähnlich sind die Methoxy- und die Phenoxygruppen bzgl. ihrer Wirkung auf die Salzbeständigkeit der betreffenden Perchlorate. Es besteht zwar keinerlei Zweifel, daß die Salzbeständigkeit des 4,4′-Diphenoxy-triteniumperchlorats (4-Phenoxy-triteniumperchlorat wurde nicht gemessen) und auch natürlich die des 4,4′,4″-Triphenoxy-triteniumperchlorats größer ist als die des unsubstituierten Triteniumperchlorats. Beide sind aber — wie Tabelle II zeigt — nicht allein erheblich unbeständiger als die entsprechenden gleichzahlig substituierten Methoxyvertreter, sondern es bleibt sogar 4,4′,4″-Triphenoxy-triteniumperchlorat an Salzbeständigkeit hinter dem 4,4′-Dimethoxy-triteniumperchlorat zurück. Die Wirkung der Phenoxygruppe ist also in bezug auf die Farbe als entschieden bathochrom zu bezeichnen, und zwar der Größe nach etwa gleich der einer Methoxygruppe. Die Wirkung auf die Salzbeständigkeit ist gegenüber Triphenylcarbeniumperchlorat zwar positiv, bleibt aber hinter dem starken Einfluß der Methoxygruppe erheblich zurück. Der Ersatz des Methyls der Methoxygruppe durch Phenyl hat also auf die Farbe fast gar keinen Einfluß, setzt aber die Salzbeständigkeit erheblich herab (vgl. Tabelle II).

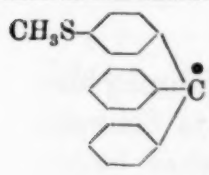
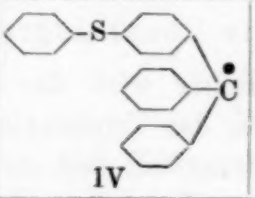
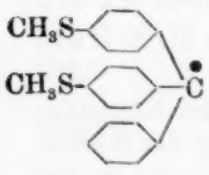
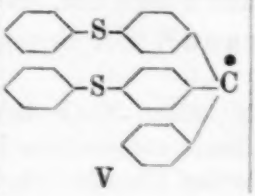
Die Phenthiogruppe (C_6H_5S–) [1]

Noch deutlicher wird das Bild bei der Einführung des Phenthiorestes in das Triphenylcarbenium-ion, da ja Schwefel an Stelle von Sauerstoff fast immer einen erheblichen bathochromen Effekt zur Folge hat. Schwefelhaltige Gruppen wurden außer von K. Brand [2]) (CH_3S- und C_2H_5S-) auch von H. S. Holt

[1]) Ber. 65, 15 (1932). Nach dem Bericht, der von der internationalen Union für Chemie eingesetzten Kommission für Reform der Nomenklatur der organischen Chemie würde, da der C_6H_5S-Gruppe in den Triteniumsalzen keinerlei mercaptanähnliche, sondern ätherartige Funktion beizumessen ist, die C_6H_5S-Gruppe als Phenylthio, abgekürzt Phenthiorest zu bezeichnen sein.

[2]) A. a. O.

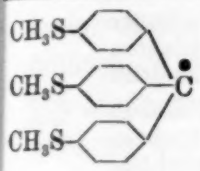
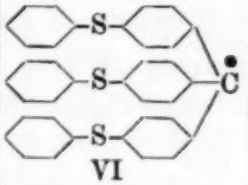
und E. Emmet Reid[1]) in den Triphenylcarbeniumrest eingeführt und hierbei die große bathochrome Wirkung des an Stelle von Sauerstoff getretenen Schwefels erhärtet. Nicht gelang es den beiden letztgenannten Forschern, Triphenylmethanfarbstoffe mit C_6H_5S-, $C_6H_5CH_2S$- und CH_3SO_2-Gruppen darzustellen, da die entprechenden Bromderivate mit Magnesium nicht reagierten. Wir können bestätigen, daß p-Bromdiphenylsulfid mit Magnesium nur sehr schwer in Reaktion tritt, aber es gelingt die Reaktion schließlich doch. Ähnlich wie bei den Phenoxyvertretern gelang es uns leider nur, die Perchlorate des Di- und Tri-phenthio-triphenylcarbinols in Substanz zu fassen, während von den Mono-substituierten Vertreter nur das Methan in analysenreiner Form erhalten werden konnte. Daß die bathochrome Wirkung der Phenthiogruppe sehr groß ist, geht schon daraus hervor, daß schon 4-Phenthio-triteniumperchlorat violett gegenüber dem Gelb des auxochromfreien Salzes ist. Ein Vergleich der Absorption des 4-Phenthiotriteniumperchlorats, dessen Maximum bei λ 542 mμ liegt, mit der des Mono-meth-thio-Vertreters ($\lambda = 546$ mμ) zeigt nur geringfügige Unterschiede, so daß ebenso wie bei Methoxy-Phenoxy auch hier die bathochrome Wirkung der Phenthiogruppe annähernd gleich der der Meth-thiogruppe gesetzt werden kann.

Formel[2])	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
	rot-violett	546	 IV	**violett** etwas bläulicher als $KMnO_4$	542
	blaustichig grün	600 und 470	 V	in dünnen Schichten **blaugrün** in dicken Schichten **violettblau**	595 und 475

[1]) H. S. Holt u. E. Emmet Reid, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2330 (1924).

[2]) Nach K. Brandt, a. a. O.

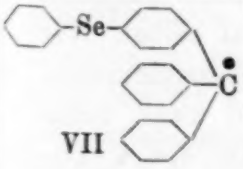
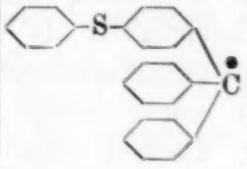
Fortsetzung

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
	blau-violett	577	 VI	blau etw. violett-stichig	576

Dasselbe ist der Fall, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, mit den entsprechenden Di-phenthio- und Tri-phenthio-Vertretern. Die geringen Unterschiede gegenüber den Meth-thiotriteniumsalzen haben übrigens nicht quantitativ erfaßt werden können, da die letzteren von uns nicht dargestellt wurden. Es wurden dafür die entsprechenden von K. Brand und seinen Mitarbeitern[1]) angegebenen Daten eingesetzt. War somit der Farbeffekt der Meththio- und der Phenthiogruppe einigermaßen gleich zu setzen, so hat andererseits die Einführung der Phenthiogruppe gegenüber der Meth-thiogruppe einen großen Rückgang der Salzbeständigkeit im Gefolge, denn 4,4′-Diphenthio-triteniumperchlorat ist seiner Salzbeständigkeit dem Triteniumperchlorat nur noch um ein Geringes überlegen, vgl. Tabelle II.

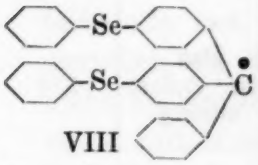
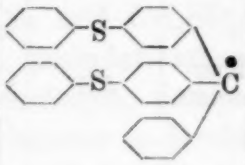
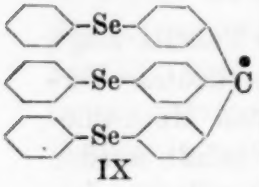
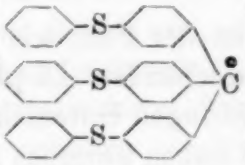
Die Phenselenogruppe (C_6H_5Se–)

Auch Selen an Stelle von Sauerstoff in die von uns dargestellten Triphenylmethanfarbstoffe eingeführt, hat einen starken bathochromen Effekt zur Folge, der noch über den des Schwefels hinausgeht.

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
 VII	violett-blau	571		violett etwas bläulich, als $KMnO_4$	542

[1]) K. Brand, dies. Journ. [2] **109**, 1 (1925).

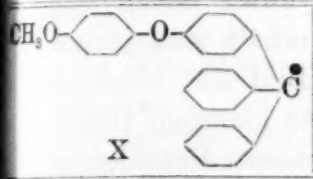
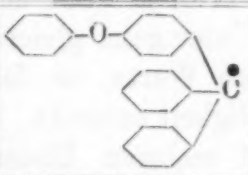
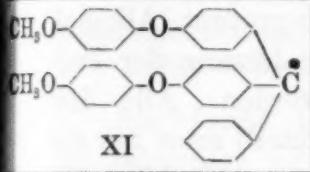
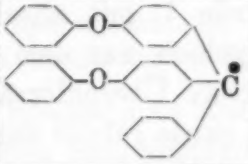
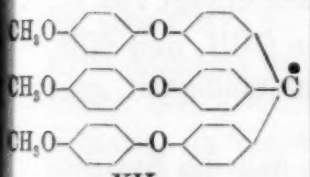
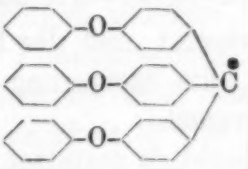
Fortsetzung

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
 VIII	in dünn. Schicht. **blau-grün** in dicken Schicht. **blau**	624 und 495		in dünnen Schichten **blau-grün** in dicken Schichten **violett-blau**	595 und 475
 IX	blau	607		**blau** etwas violett-stichig	576

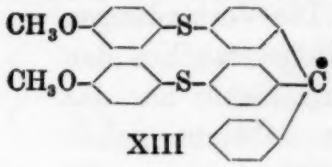
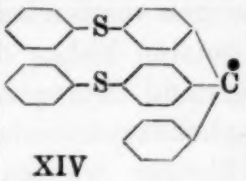
Die Farbe des 4-Phenseleno-tritenium-ions ist violett-blau, des 4,4′-Diphenseleno-tritenium-ions blau-grün und die des 4,4′,4″-Triphenseleno-tritenium-ions tiefblau, so daß im Vergleich mit den entsprechenden Schwefelverbindungen kein allzu großer Unterschied besteht. Ganz der Regel entsprechend hat auch die dritte Phenselenogruppe im 4, 4′, 4″-Triphenseleno-triteniumperchlorat einen hypsochromen Einfluß. Eine Messung der Salzbeständigkeit findet sich nicht in der Tab. II, obwohl uns die einzelnen Perchlorate in tiefblauen Krystallen in mit absolutem Äther versetzten Acetanhydrid-Überchlorsäure-Lösungen der Carbinole jedesmal ausfielen. Eine Messung der Hydrolysenbeständigkeit erwies sich bisher als ebensowenig möglich wie die Durchführung einer Analyse der außerordentlich empfindlichen und unbeständigen Perchlorate, deren tiefblaue Krystalle sofort an der Luft (auf dem Filter!) zu einem braunen Öl zerflossen und deren Acetanhydrid Lösungen selbst im verschlossenen Gefäß schon nach relativ kurzer Zeit völlig verblaßten, und zwar durch Hydrolyse, wie einwandfrei festgestellt wurde. Die Salze sind offensichtlich noch empfindlicher gegen Feuchtigkeit als Triteniumperchlorat selbst. Nur ganz vor Feuchtigkeitsaufnahme gesicherte Eisessiglösungen der Perchlorate waren einige Zeit haltbar, und zwar nahm die Haltbarkeit deutlich vom 4-Phenseleno- zum 4,4′,4″-Triphenseleno-triteniumperchlorat zu.

Methoxy-phenoxy-Gruppen

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, wurden auch Methoxy-phenoxy-triphenylcarbinole dargestellt und deren Perchloratlösungen vergleichend untersucht. Die Verbindungen dieser Reihe setzten bisher den Krystallisationsversuchen den größten Widerstand entgegen, und es konnte bisher nur das 4-(4-Methoxy-phenoxy)-triteniumperchlorat in Substanz gefaßt werden; im übrigen wurden zu den Vergleichsversuchen die möglichst gut gereinigten Carbinole verwandt.

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
 X	orange	480		gelb-orange	477
 XI	rot (orange-stichig)	506		orange-rot	500
 XII	rot (orange-stichig)	515		rot-orange	483

Wie man sieht, ist der Einfluß eines zusätzlichen Methoxyls nur recht schwach bathochrom gegenüber dem methoxylfreien Phenoxy-Grundkörper. Dies entspricht übrigens allen Erfahrungen. Gruppen in größerer Entfernung vom Carbenium-C-Atom haben auf die Farbe nur geringen Einfluß. Auffallend ist, daß die Einführung des dritten Auxochroms in der Methoxyphenoxy-Reihe einen deutlichen bathochromen Effekt auf die Hauptbande hat, dies ist nur insofern unsicher, als das Salz nicht isoliert wurde. Auch bei dem 4,4′-Di-(4-Methoxy-phenthio)-triteniumperchlorat ist noch ein schwacher bathochromer Einfluß der beiden Methoxygruppen gegenüber dem methoxylfreien 4,4′-Diphenthio-triteniumperchlorat zu verzeichnen.

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorp. max. in $\lambda = m\mu$
 XIII	blau-grün	599 und 478	 XIV	in dünn. Schichten blau-grün in dicken Schichten violett-blau	595 und 475

Hydrolysenbeständigkeit der Triarylcarbeniumsalze (Tabelle II)

Die Hydrolysentitration gibt bekanntlich ganz verschiedene absolute Werte, je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Unter ganz gleichen Bedingungen erhält man jedoch vergleichbare Werte, so daß ein richtiges Bild der relativen Salzbeständigkeit entsteht. Angewandt wurden jedesmal 10 ccm einer 0,001 molaren Eisessiglösung der reinen Perchlorate. Titriert wurde 1. mit absolutem, 2. mit 75 prozent. Alkohol, 3. ebenso, jedoch war dem Eisessig vor der Lösung der Perchlorate etwas Überchlorsäure zugesetzt worden. Alle drei Titrationen gaben relativ dasselbe Bild. Mitgeteilt seien nur die Werte nach 3 (Mittelwerte aus mehreren Messungen) [vgl. Tab. II].

Man erkennt, daß der Ersatz von CH_3 in OCH_3 und SCH_3 durch C_6H_5 die Steigerung der Hydrolysenbeständigkeit ganz erheblich bremst.

Ein Überblick gestattet die Feststellung, daß die Basizität beim Ersatz von O durch S oder Se also mit zunehmendem positiven Charakter des Elements abnimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen: In p-Stellung der Phenylkerne von Triphenylcarbeniumionen eingeführte Phenoxy- phenthio- und Phenselenogruppen haben auf die Farbe eine bathochrome Wirkung, die vom O über S nach Se also mit zunehmendem positivem Charakter der Elemente steigt.

Die Wirkung dieser Gruppen aber auf die Salzbeständigkeit ist entgegengesetzt, sie ist relativ am größten, wenn auch absolut gering, bei der Phenoxygruppe und nimmt über S zum Se derartig ab, daß Phenselenotriteniumsalze an Beständigkeit noch hinter derjenigen des Triteniumperchlorats selbst zurückzubleiben scheinen.

Tabelle II

Beständigkeitsvergleich verschiedener Perchlorate

Perchlorate des	Lösung in Eisessig-$HClO_4$ + 75% Alkohol in ccm	Beständigkeitsfaktor gegenüber Triteniumperchlorat = 1
Triphenylcarbeniums . . .	0,6	—
4-Methoxy- - -	2,8	4,7
4,4'-Dimethoxy- - -	17,2	28,6
4,4',4''-Trimethoxy- - - . .	bei 300 ccm noch recht gelb	>500
4-Phenoxy[1]- - -	—	—
4,4'-Diphenoxy- - -	4,2	7
4,4',4''-Triphenoxy- - - . .	11,3	18,8
4-Methio[2]- - -	—	5
4,4'-Dimethio- - -	—	9,6
4,4',4''-Trimethio- - - . . .	—	20,8
4-Phenthio[1]- - -	—	—
4,4'-Diphenthio- - -	2,6	4,3
4,4',4''-Triphenthio- - - . .	3,8	6,3

Phenselenotriteniumperchlorate waren so hydrolysenunecht, daß sie nicht isoliert und auch in Lösung nicht titriert werden konnten.

Auf Grund dieser Tatsachen kommt man also bezüglich der genannten Gruppen zu denselben Schlußfolgerungen, wie sie schon Brand für die CH_3S-Gruppe gezogen hat: Es ist nicht angängig in diesen Phenoxy-, Phenthio- oder Phenselenosalzen den positiven Pol des Kations am O, S oder Se anzunehmen, da alsdann die Salzbeständigkeit in der Reihenfolge $O < S < Se$ zunehmen müßte.

Müssen diese Elemente hier demnach als Träger der positiven Ladung ausscheiden, so geht jede Einheitlichkeit in der Formulierung verloren, wenn man bei OCH_3- oder NR_2-Gruppen dem O- oder N-Atom den Pol zuschreibt, oder wenn man O, S, NR als sechsringschließenden Gliedern in Kationen der gestiegenen Ionenbeständigkeit wegen mit dem + Zeichen versieht.

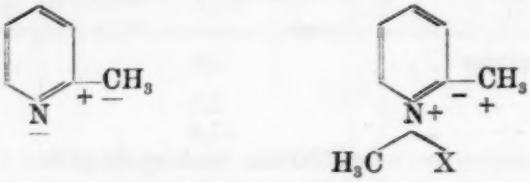
Auf einen weiteren wichtigen Grund gegen die Annahme positiver N, O, S-Atome in Sechsringen, der vielfach übersehen wird, sei bei dieser Gelegenheit hingewiesen.

---

[1]) Diese Perchlorate waren wegen Unbeständigkeit nicht isolierbar.

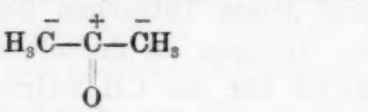
[2]) Die Werte wurden der Arbeit von K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 1 (1925) entnommen.

Wenn angenommen werden darf, daß die bekannte Reaktionsfähigkeit der α- und γ-ständigen Methylgruppen z. B. im Picolin auf der induzierenden Wirkung des negativen N-Atoms beruht, wodurch das α-C-Atom überschüssig positiv, das Methyl-C-Atom aber überschüssig negativ induziert wird, so müßten

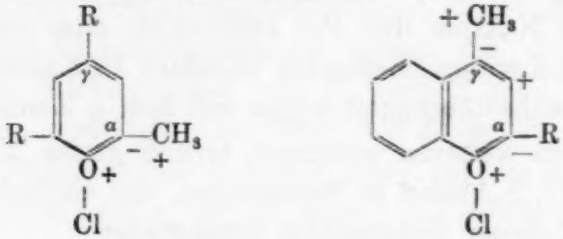


sich, wenn bei der Salzbildung das N-Atom eine positive Ladung erhält, die Verhältnisse umkehren, d. h. die Reaktionsfähigkeit der H-Atome müßte in den Salzen verschwinden, was aber nicht der Fall ist.

Ebensowenig ist dies der Fall bei den α- oder γ-Methylpyreniumsalzen.[1]) Diese dürfen in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der Methyl-H-Atome als echte Acetonderivate betrachtet werden. Wenn es nun richtig ist, daß die Reaktionsfähigkeit der H-Atome des Acetons auf der negativierenden Induktion des Sauerstoffs beruht, so muß die in den Pyreniumsalzen ungeschwächt erhaltene Reaktionsfähigkeit der Methyle ebenfalls durch die negativierende Wirkung des O zustande kommen. In Oxoniumsalzen mit vierwertigem, positivem O-Atom müßte sich aber die ganze Induktion umkehren, wodurch die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen verschwinden würde.

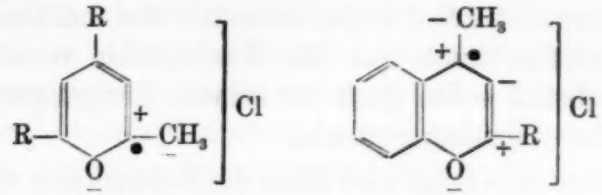


Folgende Formeln erläutern dies[2])



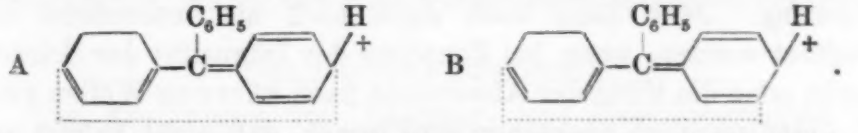
[1]) Vgl. z. B. W. Dilthey u. J. Fischer, Berl. Rev. 57, 1653 (1924), wo auch die übrige Literatur vermerkt ist.

[2]) Die + und − Zeichen sollen nur auf einfache Weise die Elektronenverteilung kennzeichnen.



Da die Reaktionsfähigkeit der Methyle in solchen Salzen ungeschwächt erhalten ist, kann das O-Atom nicht positiv sein. Überschüssige positive Ladung muß sich vielmehr auf den α- und γ-C-Atomen befinden. Dem entsprechen jene Pyrenium-(Carbenium)formeln (vgl. oben).

Hiernach seien einige Zeilen gestattet als Erwiderung auf eine Polemik von A. Burawoy, die in diesem Journal vor kurzem zum Abdruck gekommen ist.[1]) Auf zehn Seiten versucht Burawoy wieder ohne jede experimentelle Begründung Einwände zu widerlegen, die gegen seine konjugierten Systeme erhoben werden mußten. Die ersten 3—4 Seiten dieser Abhandlung befassen sich mit der Widerlegung von Behauptungen, die mir unberechtigter Weise zugeschoben werden. Nicht das Hineinreichen konjugierter Systeme in Benzolkerne an sich, sondern die Kennzeichnung ihrer Enden dort hatte ich als mit der Thieleschen Lehre kaum vereinbar bezeichnet. Auf der fünften Seite wird dann diese meine Behauptung an mehreren Stellen unzweideutig als richtig bestätigt! Es handelt sich bei Burawoy nicht um Thielesche, sondern um neue Arten konjugierter Systeme. Während nun die Thielesche Lehre logisch aufgebaut ist, so daß man nach ihr konjugierte Systeme unschwer kennzeichnen kann, bietet die Burawoysche Auffassung eine solche Auswahl der verschiedensten Systeme, daß nur ein Glückszufall dazu verhelfen kann, hier die richtige Wahl zu treffen. Auch Burawoy selbst bedarf dieses Glückes, denn die unlängst durch optische Belege angeblich bewiesene Formel A für Triteniumsalze hat sich als mißglückt erwiesen, sie muß nun schon wieder abgeändert und nach B geschrieben werden!



Nun soll also das positiv geladene C-Atom zwar die Ausbildung eines konjugierten Systems hervorrufen, dem System selbst aber

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 145 (1932).

nicht angehören. Müßten nicht daraufhin die ioniden Gruppen in den Farbstoffen auch aus der Konjugation verschwinden? Denn ein Farbstoff sollte doch zu seinem Chromogen in möglichst einfacher Beziehung stehen.

Auf einer ganzen Seite wird dann die Behauptung wiederholt, die verschiedene Funktion der drei Phenylkerne im Triphenylcarbeniumion sei bewiesen dadurch, daß das erste und zweite in p-Stellung eingeführte Auxochrom verschieden bathochrome, das dritte aber hypsochrome Wirkung habe. Diese Beweisführung geht von der unbewiesenen Voraussetzung aus, daß lediglich die Wirkung des neu eingeführten Auxochroms in der Absorption zum Ausdruck komme, während eine Wirkungsänderung schon vorhandener Auxochrome im Sinne eines Ausgleichs doch auch möglich ist. Eine sichere Entscheidung, ob z. B. im Krystallviolett alle substituierten Phenylkerne gleiche oder verschiedene Wirkung haben, ist ausgeschlossen. Dasselbe gilt für das unsubstituierte Triphenylcarbeniumion. Dementsprechend soll die von uns vertretene Carbeniumformel über die Wirkung der einzelnen Kerne keine Aussage machen. Dies um so weniger als z. B. noch durchaus nicht feststeht, ob die übliche Auffassung von der hypsochromen Wirkung des dritten Auxochroms zu Recht besteht. Man kann nach Brand[1]) auch die Auffassung vertreten, sie sei ganz normal bathochrom, indem man sie auf die Verschiebung der zweiten Bande des Malachitgrüns bezieht. Dies ist auch dann noch angängig, wenn, wie es der Fall ist, Krystallviolett im Ultrarot keine Bande aufweist, also kein Farbstoff zweiter Ordnung ist.

Wie schwierig es ist, die Wirkung eines Auxochroms zu erfassen, ergibt sich besonders, wenn man den Blick auf die ganze Wirkung richtet, von der die Rotverschiebung des Maximums der Absorption nur ein Teil ist. Zur Wirkung eines positivierenden Auxochroms gehört auch die Farbintensivierung. Jene kann auch dann noch als bathochrom bezeichnet werden, wenn bei Zunahme der Intensität der Schwerpunkt oder die Mitte der Absorption nach kürzeren Wellen geht.

Geflissentlich übersehen wird ferner, daß nicht zuletzt zur Wirkung eines positivierenden Auxochroms die Ionenstabili-

[1]) A. a. O.; vgl. auch Straub u. Zeime, Ber. 46, 2267 (1913).

sierung (Kationen) gehört, die bei drei Auxochromen nie fehlt. Mit einer an Gesetzmäßigkeit grenzenden Regelmäßigkeit wirkt — vergleichbare Stoffe vorausgesetzt — Ionenstabilisierung hypsochrom, Ionenlabilisierung bathochrom. Krystallviolett z. B. ist um ein vielfaches hydrolysenechter als Malachitgrün.

Die dann folgenden Bemerkungen ($1^1/_2$ Seiten) über die von uns kürzlich beschriebenen Biphenylgrünfarbstoffe sind in besonderem Maße irreführend, indem sie den Anschein erwecken, eine in dieser Reihe konstatierte, aber nicht erklärte, Anomalie zu deuten, in Wirklichkeit jedoch lediglich Formeln bringen, die in Analogie mit den konjugierten Formeln für Malachitgrün das Auftreten zweier Banden und deren Verschiebung erklären sollen, Formeln, die von uns diskutiert und als unmöglich bezeichnet wurden. Denn, daß die der Regel entsprechende bathochrome Wirkung des neu eintretenden Phenylkerns sich besonders (nicht allein) auf die dem ersten Phenylkern zugeschriebene zweite Bande des Malachitgrüns auswirkt, ist wirklich ohne weiteres verständlich. Die von Burawoy angenommene Bindung der Phenylkerne an die ionoide Gruppe aber ist in keinem einzigen Falle wirklich nachgewiesen, ebensowenig wie es jemals gelungen ist, Anzeichen für die Existenz der nach Burawoy geforderten Isomeren (jeder Bande müßte ein Isomeres entsprechen, Malachitgrün in einer grünen und einer gelben Form existieren usw.) aufzufinden.

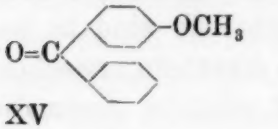
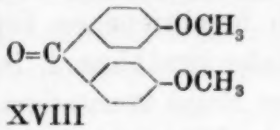
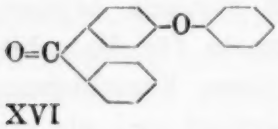
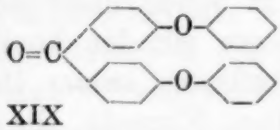
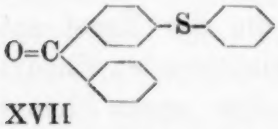
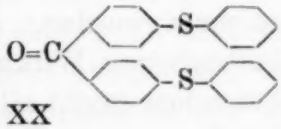
Der Schluß der Abhandlung Burawoys (2 Seiten) ist ausgefüllt mit Zitaten aus früheren Publikationen auf die nochmals einzugehen unnötig ist. Und was die Klage Burawoys betrifft, seine Beweise würden nicht genügend berücksichtigt, so kann sie ebensowenig jemanden täuschen, wie die Nachschrift, die er bezüglich unserer Arbeit[1]) bei der Korrektur seiner Abhandlung beizufügen für richtig hielt. Denn das Kernstück der Burawoyschen Beweisführung OR wirke stärker bathochrom als NR_2, wurde mit allen Konsequenzen als falsch erwiesen.

Benzophenonderivate

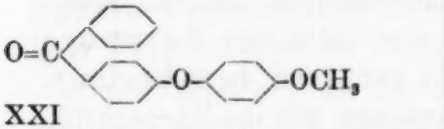
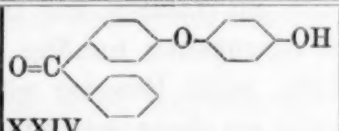
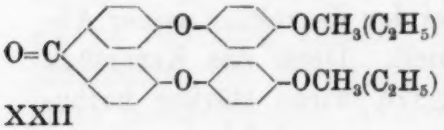
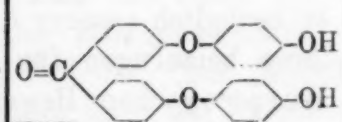
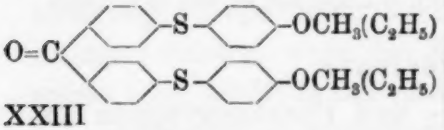
Die Einführung von Phenoxy- und Phenthiogruppen in das Benzophenon zeigt (vgl. folgende Tabelle), daß auch hier die Wirkung einer Phenoxygruppe auf die Farbe derjenigen

[1]) W. Dilthey u. R. Wizinger, Ber. 65, 1329 (1932).

einer Methoxygruppe fast entspricht, während der Ersatz des ätherartig gebundenen Sauerstoffs durch Schwefel in den Phenthio-benzophenonen einen lebhaft bathochromen Effekt ausübt.

Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
 XV	blaß grünstichig gelb	 XVIII	gelb (grünstichig)
 XVI	desgl.	 XIX	gelb (schwach grünstich.)
 XVII	rotorange	 XX	rot (orangestichig)

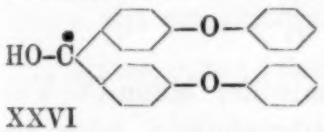
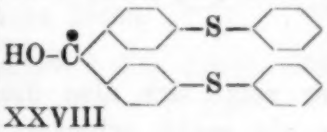
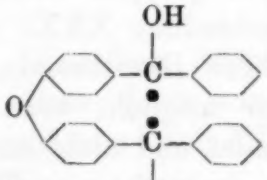
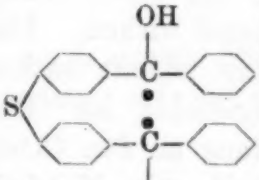
Die Wirkung der Methoxy-phenoxygruppen unterschied sich bei den Triteniumperchloraten in der Farbe nur wenig von derjenigen der Phenoxygruppen selbst, höchstens war eine Zunahme der Intensität festzustellen. In der Reihe der Benzophenone treffen wir auf dasselbe Bild, welches hier noch durch Äthoxyphenoxy-derivate vervollständigt wurde.

Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
 XXI	gelb (grünst.)	 XXIV	blaß grünstich. gelb
 XXII	gelb (grünst.) intensiver als XXI	 XXV	gelb (grünstich.)
 XXIII	rot (schwach orangest.)		

Daß die Entalkylierung dieser Körper für die Halochromie fast nichts ausmacht, zeigen die Verbindungen XXIV u. XXV, deren Salzfarbe sich von derjenigen der Alkylvertreter prak-

tisch kaum unterscheidet. Wohl aber hat auch hier wieder der Ersatz des ätherartig gebundenen Sauerstoffs durch Schwefel einen bedeutenden bathochromen Effekt im Gefolge, denn XXII löst sich in konz. H_2SO_4 nur grünlich-gelb, die geschwefelten Verbindungen XXIII jedoch rot.

Was die Frage nach der Zusammensetzung der die Farbe tragenden Salze der genannten Ketone anbelangt, so wurde die Annahme gemacht, daß sie normal ist, d. h. daß das Säure-H-Atom an den Sauerstoff der Carbonylgruppe tritt, wie im Benzophenon selbst, und nicht etwa an das Äther-C-Atom in den Diphenyloxydderivaten oder an das Äther-S-Atom in den isologen Schwefelderivaten; aus einem Halochromievergleich von sehr ähnlich zusammengesetzten Salzpaaren, in denen O- und CO-Gruppen so vertauscht sind, daß die einen Mono-, die anderen Di-Carbonylverbindungen sind, läßt sich zeigen, daß diese Salzzusammensetzung auch hier recht wahrscheinlich ist.

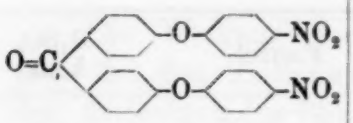
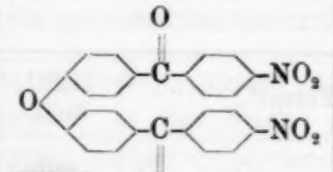
Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
 XXVI	gelb (schwach grünst.)	 XXVIII	rot (orange-stichig)
 XXVII	blaßgelb (grünst.)	 XXIX	orange (gelbst.)

Die Salzfarben von XXVI und XXVIII stehen ganz im Einklang mit der Annahme, daß ihre Ionen die angegebenen Formeln haben. Es wirken dann die beiden Phenoxy- bzw. Phenthiogruppen beide auf das heteropolare, koordinativ ungesättigte zentrale C-Atom ein und vertiefen die Farbe gegenüber derjenigen des unsubstituierten Benzophenons. Wären die Äther-O-Atome an der Salzbildung beteiligt, so wäre kein nennenswerter optischer Effekt zu erwarten.

Das Diphenylätherderivat XXVII hingegen sowie das Schwefelisologe XXIX sind gegenüber XXVI und XXVIII deutlich hypsochrom beeinflußt, da ihre Farbionen wahrschein-

lich obigen Formeln entsprechen und somit, obschon 2 Chromophore aufweisend, doch relativ schwach salzfarbig sind, weil ja auf diese Benzophenonchromophore nur $^1/_2$ O- oder $^1/_2$ S-Auxochrom zur Wirkung käme. Auch für den Fall, daß die Salze einsäurig wären, würde die Halochromie nicht anders als gefunden, zu erwarten sein.

Diese Farbverhältnisse müssen sich bei den entsprechenden Nitroderivaten umkehren. Wie W. Dilthey und Mitarbeiter[1]) zeigten, hat eine Nitrogruppe, die sich in einem mit einer CO-Gruppe unmittelbar verbundenen Benzolkern befindet, auf die Salzfarbe einen erheblich bathochromen Einfluß, während sie in anderen Stellungen fast stets hypsochrom wirkt.

Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
 XXX	grün-gelb	 XXXI	rot-orange (bei Berühr. rot)

Hier zeigt sich also die Halochromie der Mono-CO-Verbindung als recht schwach, da die Nitrogruppen noch abschwächend wirken. Die Di-carbonylverbindung XXXI zeigt aber eine lebhaft bathochrom verschobene Halochromie, die rot-orangefarbig ist. Dies ist aber nur möglich, wenn die Salzbildung an den CO-Gruppen stattfindet und nicht an anderen Stellen der Molekel, da sonst ein hypsochromer Effekt der Nitrogruppe zu erwarten wäre.

Dem Assistenten Herrn Dr. W. Schommer danke ich sehr für die wertvolle Hilfe, die er bei Fertigstellung dieser Arbeit geleistet hat.

4,4'-Di-(4-äthoxyphenoxy)-benzophenon (Formel XXII)

Als Ausgangsmaterial diente 4-Äthoxy-diphenyläther, der in guter Ausbeute nach der Methode von Ullmann und Sponagel[2]) erhalten wurde.

[1]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] **123**, 135 (1930); **129**, 189 (1931).
[2]) Ber. **38**, 2211 (1905).

In eine Lösung dieses Äthers in Schwefelkohlenstoff wurde bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Phosgen eingeleitet. Obwohl man die Mischung längere Zeit sich selbst überließ und schließlich auch mehrere Stunden erhitzte, war die Ausbeute an reinem aus Ligroin mehrfach umgelöstem Keton gering. Das Keton ist schwach gelbstichig und schmilzt bei 167°. Konz. Schwefelsäure löst grünstichig gelb.

0,1014 g Subst.: 0,284 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_5$	Ber. C 76,6	H 5,8
	Gef. „ 76,4	„ 6,28

4,4'-Di-(4-methoxyphenoxy)-benzophenon (Formel XXII)

Die Darstellung des 4-Methoxydiphenyläthers wurde nach Ullmann vorgenommen. Die Einwirkung von Phosgen auf diesen Äther (in Schwefelkohlenstoff) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid verlief mit relativ guter Ausbeute. Das aus Benzol umkrystallisierte Keton bildet fast farblose silberglänzende Blättchen vom Schmp. 198—199°, die sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe lösen.

0,1436, 0,1038 g Subst.: 0,4018, 0,2890 g CO_2, 0,0693, 0,0504 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O_5$	Ber. C 76,1	H 5,2
	Gef. „ 76,3, 75,95	„ 5,4, 5,43

Denselben Körper erhält man auch durch Einwirkung von Hydrochinonmonomethyläther-natrium auf 4,4'-Dibrombenzophenon nach Ullmann.

4-(4-Methoxyphenoxy)-benzophenon (Formel XV)

Zur Darstellung dieses Ketons läßt man Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in wenig Schwefelkohlenstoff auf 4-Methoxyphenyläther einwirken. Das zuerst aus Alkohol, dann wiederholt aus Ligroin umgelöste Produkt bildet farblose, silberglänzende Blättchen, die bei 104—105° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe lösen.

0,1330, 0,0874 g Subst.: 0,3861, 0,2527 g CO_2, 0,0636, 0,0414 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_3$	Ber. C 78,9	H 5,2
	Gef. „ 79,2, 78,8	„ 5,34, 5,3

4-(4-Oxyphenoxy)-benzophenon (Formel XXIV)

Die Entmethylierung des 4-(4-Methoxy)benzophenons geschah mit Aluminiumchlorid in Benzolaufschlämmung durch mehrstündiges Erhitzen. Das mit verdünnter Natronlauge abgetrennte Oxyketon wurde aus Alkohol und Benzin umgelöst in farblosen, bei 109° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure blaß grünstichig gelb lösen.

1,890 mg Subst.: 5,445 mg CO_2, 0,850 mg H_2O.[1])

$C_{19}H_{14}O_3$	Ber. C 78,6	H 4,8
	Gef. „ 78,6	„ 5,0

4,4'-Diphenoxybenzophenon (Formel XIX)

Durch zweistündiges Erhitzen von 4,4'-Dibrombenzophenon mit Phenolkalium bei Gegenwart von etwas Naturkupfer C auf 210° erhält man in einer Ausbeute von über 70% des angewandten Dibromids farblose, glänzende Nadeln (aus Ligroin), die bei 147° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure schwach grünstichig gelb lösen.

0,1241 g Subst.: 0,3730 g CO_2, 0,0558 g H_2O.

$C_{25}H_{18}O_3$	Ber. C 82,0	H 4,9
	Gef. „ 81,97	„ 5,0

Aus 4,4'-Dichlorbenzophenon kann man den Körper auf analoge Weise ebenfalls erhalten, doch ist die Ausbeute nicht so gut.

4,4'-Diphenthio-benzophenon (Formel XX)

2,4 g Natrium in 20 ccm Methanol, dazu 15 g Thiophenol, 17 g 4,4'-Dibrombenzophenon und 0,3 g Naturkupfer C. Langsam abdunsten und höher erhitzen. Bei etwa 135° trat sehr lebhafte Reaktion ein, wobei die Temperatur auf etwa 250° stieg. Es wurde noch 6 Stunden bei 210° weiter erhitzt. Nach Aufarbeiten und Umlösen aus Eisessig wurden farblose, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 139° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure rot lösen. Ausbeute 16 g.

0,1423 g Subst.: 0,3929 g CO_2, 0,0566 g H_2O. — 0,2249 g Subst.: 0,2558 g $BaSO_4$ (Carius).

$C_{25}H_{18}OS_2$	Ber. C 75,4	H 4,5	S 16,0
	Gef. „ 75,3	„ 4,45	„ 15,66

[1]) Analyse von Dr. Schöller, Berlin.

4,4'-Di-(4-oxy-phenoxy)-benzophenon (Formel XXV)

Die Entmethylierung des 4,4'-Di-(4-methoxy-phenoxy)-benzophenons wurde in Benzolaufschlämmung mit überschüssigem Aluminiumchlorid vorgenommen. Das nach Zersetzung mit Wasser und Salzsäure etwas violett gefärbte Produkt wurde in verdünnter Natronlauge aufgenommen und nach Wiederfällen aus Methanol und Xylol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 214°. Ausbeute etwa 30%.

0,1203 g Subst.: 0,3311 g CO_2, 0,0527 g H_2O.

$C_{25}H_{18}O_5$	Ber. C 75,35	H 4,55
	Gef. „ 75,06	„ 4,9

Die Entscheidung der Frage, ob vollständige Entmethylierung stattgefunden hatte, geschah durch Acetylierung. Man erhält ein Diacetylderivat, welches aus Eisessig in farblosem, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 177—178° auskrystallisiert. Sie lösen sich in H_2SO_4 konz. mit gelber Farbe.

0,1249 g Subst.: 0,3325 g CO_2, 0,0523 g H_2O.

$C_{29}H_{22}O_7$	Ber. C 72,2	H 4,6
	Gef. „ 72,6	„ 4,7

4,4'-Di-(4-äthoxy-phenthio)-benzophenon (Formel XXIII)

Nach dem Verfahren von Ullmann wurden aus 17 g 4-Äthoxythiophenol, 17 g Dibrombenzophenon, 2,4 g Natrium und 0,3 g Naturkupfer C nach mehrstündigem Erhitzen auf 210° 12,5 g reines aus Eisessig umkrystallisiertes Produkt erhalten. Die fast farblosen Blättchen schmolzen bei 170—171° und lösten sich in konz. Schwefelsäure mit leicht orangestichig roter Farbe.

0,2493 g Subst.: 0,6495 g CO_2, 0,1158 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O_3S_2$	Ber. C 71,55	H 5,39
	Gef. „ 71,07	„ 5,2

In ganz analoger Weise, aber mit geringerer Ausbeute wurde das 4,4'-Di-(4-methoxy-phenthio)-benzophenon (XXIII) in fast farblosen, bei 121—122° schmelzenden Krystallen, gewonnen, deren Lösung in konz. Schwefelsäure leicht orangestichig rot ist.

0,1151 g Subst.: 0,2975 g CO_2, 0,0501 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O_3S_2$	Ber. C 70,7	H 4,8
	Gef. „ 70,5	„ 4,86

4,4'-Di-(4-nitro-phenoxy)-benzophenon (Formel XXX)

Zwecks Herstellung dieses Ketons nach Ullmann ließ man p-Bromnitrobenzol auf 4,4'-Dioxybenzophenon einwirken. In einer Ausbeute von etwa 13% des Dioxybenzophenons erhielt man aus Ligroin gelbe Nadeln vom Schmp. 150—151°, die in konz. Schwefelsäure grüngelb (nach einiger Zeit bräunlich) löslich sind.

0,1162 g Subst.: 0,2811 g CO_2, 0,0384 g H_2O. — 0,1022 g Subst.: 5,5 ccm N (25°, 759 mm).

$C_{25}H_{16}O_7N_2$	Ber. C 65,8	H 3,5	N 6,1
	Gef. „ 66,0	„ 3,7	„ 6,15

4-Phenoxytriphenylcarbeniumperchlorat (Formel I)

Dieses Salz konnte nach demselben Verfahren, wie es weiter unten zur Herstellung anderer Phenoxytriphenylcarbeniumsalze beschrieben wurde, nicht in festem Zustand erhalten werden, da es wahrscheinlich unbeständig ist. Es gelang auch nicht, das ihm zugehörige Carbinol in reinem Zustand aus dem öligen Rückstand der Grignard-Mischung herauszuholen. Für die Messung im Zeiss-Gitterspektroskop wurde die gelborange Lösung des Roh-carbinols in Eisessigüberchlorsäure verwandt. Ein aus den Mutterlaugen nach längerer Zeit auskrystallisierendes Produkt erwies sich als das schon früher[1]) beschriebene bei 140° schmelzende 4-Phenoxytriphenylmethan.

4,4'-Diphenoxy-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel II)

4,6 g 4,4'-Diphenoxybenzophenon (1 Mol.) wurden langsam zu einer aus 10 g Brombenzol (5 Mol.) und 1,8 g Magnesium bereiteten Lösung in 30 ccm absolutem Äther gegeben. Die schwach rötlich gelbe Lösung wurde 12 Stunden gekocht und erst nach weiteren 24 Stunden aufgearbeitet. Eine Wasserdampfdestillation hinterließ das Rohcarbinol als Öl. Dieses wurde nach scharfem Trocknen in der Weise auf Perchlorat verarbeitet, daß seine Lösung in Acetanhydrid mit Überchlorsäure-Acetanhydridgemisch gemischt und dann mit absolutem Äther versetzt wurde. Die rote Lösung ließ zunächst ein Öl

[1]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] 117, 357 (1927).

fallen, von dem abfiltriert wurde, dann fiel das Perchlorat in orange-roten Krystallen aus, deren Zersetzungspunkt[1]) bei 130 bis 132° liegt. Ausbeute 2,1 g.

0,1193 g Subst.: 0,3069 g CO_2, 0,0484 g H_2O. — 0,2449 g Subst.: 0,0645 g AgCl.

$C_{31}H_{23}O_6Cl$	Ber. C 70,6	H 4,4	Cl 6,7
	Gef. „ 70,2	„ 4,5	„ 6,5

4,4',4''-Triphenoxytriphenylcarbeniumperchlorat (Formel III)

4-Bromdiphenyläther ist nur schwierig mit Magnesium in Reaktion zu bringen. Man muß schon die besonders sorgfältig vorbereitete Mischung mit einer in Reaktion befindlichen Grignard-Mischung aus Äthylbromid und Magnesium während des Kochens von Zeit zu Zeit versetzen, um schließlich den größeren Teil des Magnesiums in Lösung zu bringen. Zu der durch Glaswolle klar filtrierten Lösung wurde dann $^1/_5$ der berechneten Menge 4,4'-Diphenoxybenzophenon gegeben und 10 Stunden gekocht. Erst nach 24 Stunden wurde aufgearbeitet und mit Wasserdampf gereinigt. Auch hier wurde darauf verzichtet, das Carbinol in Krystallen zu erhalten, sondern es wurde aus ihm in derselben Weise, wie oben beschrieben, das Perchlorat gewonnen. Dieses Perchlorat ließ sich aus Acetanhydrid-Äther umkrystallisieren und in roten Nadeln vom Schmp. 236—238° in einer Ausbeute von etwa 30% erhalten.

0,1445 g Subst.: 0,3815 g CO_2, 0,0604 g H_2O. — 0,2994 g Subst.: 0,0696 g AgCl.

$C_{37}H_{27}O_7Cl$	Ber. C 71,8	H 4,4	Cl 5,7
	Gef. „ 72,0	„ 4,7	„ 5,75

Die beschriebenen Perchlorate der Diphenoxy- und Triphenoxyreihe lassen sich auch durch Einwirkung von 4-Phenoxyphenylmagnesiumbromid auf Benzoesäureester bzw. Methylcarbonat erhalten.

4-Phenthiotriphenylcarbeniumperchlorat (Formel IV)

Das diesem Salz entsprechende Carbinol wurde durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 4-Phenthiobenzo-

[1]) Die Schmelzpunkte der Perchlorate sind wegen Zersetzung usw. unscharf und veränderlich.

phenon erhalten, welches seinerseits durch Benzoylierung von Diphenylsulfid bereitet wurde.[1]) Es gelang auch hier nicht das Carbinol in krystalline Form zu bringen. Das ölige Carbinol wurde in bekannter Weise in sein Perchlorat überzuführen gesucht. Dieses erscheint jedoch so unbeständig zu sein, daß eine Reinigung nicht gelang. Zur spektroskopischen Messung wurde daher die violette Lösung des Rohcabinols verwandt. Aus den Mutterlaugen fiel auch hier das 4-Phenthiotriphenylmethan in geringer Menge aus, das aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 118—119° bildet.

0,1065 g Subst.: 0,3317 g CO_2, 0,0583 g H_2O.

$C_{25}H_{20}S$	Ber. C 85,17	H 5,8
	Gef. „ 84,9	„ 6,1

4,4′-Di-phenthio-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel V)

In einer aus 12 g Brombenzol bereiteten Grignard-Lösung wurden 6,5 g trockenes 4,4′-Diphenthiobenzophenon gegeben. Nach Abklingen der Wärmetönung wurde 10 Stunden gekocht und nach weiteren 24 Stunden aufgearbeitet. Das ölige Carbinol wurde in Essigsäureanhydrid mit Überchlorsäure–Acetanhydrid versetzt und mit Äther gefällt. Die zunächst ausfallenden Schmieren wurden verworfen. Nach dem Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittel wurde das Perchlorat in feinen blauen Krystallen mit grünem Glanz erhalten, die gegen 190° unter Zersetzung schmelzen. Dasselbe Perchlorat wurde auch durch Einwirkung von 4-Phenthiophenylmagnesiumbromid auf Benzoesäureester erhalten.

0,1711 g Subst.: 0,4144 g CO_2. — 0,3112 g Subst.: 0,0801 g AgCl.

$C_{31}H_{23}O_4S_2Cl$	Ber. C 66,5	Cl 6,35
	Gef. „ 66,1	„ 6,46

4,4′,4″-Triphenthio-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel VI)

Die Bereitung des Grignard-Reagens aus 4-Bromdiphenylsulfid[2]) erfolgte genau so, wie beim 4-Bromdiphenyläther und ging etwas leichter als bei diesem. Wie üblich erfolgte auch

[1]) Dies. Journ. [2] 124, 113 (1930).

[2]) Bourgeois u. Abraham, Tr. ch. d. Pays-Bas 30, 419 (1911).

die Reaktion mit 4,4′-Diphenthio-benozophenon und die Darstellung des Perchlorats aus dem öligen Carbinol. Jenes bildet dunkelblaue, metallisch glänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 145° liegt, während schon von 140° ab langsame Zersetzung zu beobachten ist.

0,1944 g Subst.: 0,4727 g CO_2, 0,075 g H_2O. — 0,2177 g Subst.: 0,0487 g AgCl.

$C_{37}H_{27}O_4S_3Cl$	Ber. C 66,57	H 4,1	Cl 5,3
	Gef. „ 66,33	„ 4,3	„ 5,5

4,4′,4″-Triphenthio-triphenylmethan

Das Rohcarbinol wurde in Eisessig mit Zinkstaub reduziert bis mit Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr auftrat. Das Methan wurde aus Alkohol in farblosen bei 105—106° schmelzenden Nädelchen erhalten, die in konz. Schwefelsäure erst nach längerer Zeit schwache Blaufärbung erkennen lassen, sich zunächst aber ganz farblos auflösen.

4,669 mg Subst.: 13,430 mg CO_2, 2,100 mg H_2O.

$C_{37}H_{28}S_3$	Ber. C 78,1	H 4,96
	Gef. „ 78,4	„ 5,0

4-Phenseleno-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel VII)

Die Darstellung von 4-Phenseleno-phenylmagnesiumbromid gelang etwas leichter als die der entsprechenden Schwefelverbindung. Mit einem Überschuß dieses Grignard-Reagenses wurde Benzophenon behandelt, wobei es nicht gelang das Carbinol in krystallinischem Zustand zu erhalten. Seine violettblaue Eisessig–Perchlorsäurelösung, die man ganz besonders vor Feuchtigkeit schützen muß, da sie sehr wasserempfindlich ist, mußte direkt zur Messung der Absorption benutzt werden, da eine Abscheidung des Perchlorats mit Äther nicht gelang, weil sich die Lösungen mit der Zeit entfärbten.

4,4′-Diphenseleno-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel VIII)

Zur Darstellung des Carbinols kam 4-Phenselenophenylmagnesiumbromid im Überschuß auf Benzoesäureäthylester zur Einwirkung. Das ölige Carbinol wurde mit Acetanhydrid-

Überchlorsäure in der beschriebenen Weise in das Perchlorat verwandelt und dieses mit trockenem Äther in Form von prächtigen blauen Krystallen gefällt, die aber schon beim Filtrieren an der Luft zu einem braunen Öl zerflossen. Die das Perchlorat enthaltenden grünblauen Lösungen entfärbten sich auch in geschlossenem Gefäß nach kurzer Zeit vollständig und boten keine Möglichkeit mehr das blaue Salz zurückzuerhalten, wahrscheinlich, weil auch das Carbinol zersetzlich ist.

4,4′,4″-Triphenseleno-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel IX)

Dieses Carbinol wurde durch Einwirkung von 4-Phenselenophenylmagnesiumbromid auf Methylcarbonat erhalten, jedoch auch nur als Öl, das in der beschriebenen Weise auf Perchlorat verarbeitet wurde. Dieses wurde auch in schönen tiefblauen Krystallen erhalten, die jedoch schon auf dem Filter zu einem schmutzigen Öl zerflossen. Immerhin erwies sich das 4,4′,4″-Triphenselenosalz als etwas beständiger als das vorhin beschriebene Diphenselenotriteniumperchlorat, denn seine mit absolutem Äther versetzte Acetanhydridlösung hielt sich in geschlossenem Gefäß einige Tage. Ein kleiner Tropfen Wasser genügt aber bereits um eine beträchtliche Menge tiefblauer Perchloratlösung sofort zu entfärben.

In die Tabellen aufgenommen wurden ferner die Farben der Ionen des 4-(4-Methoxy-phenoxy)-triteniums, des 4,4′-Di-(4-methoxyphenoxy)-triteniums, des 4,4′,4″-Tri-(4-methoxyphenoxy)-triteniums, ferner des 4,4′-Di-(4-methoxy- bzw. äthoxyphenthio)-triteniums. Die Darstellung der Carbinole bzw. Perchlorate erfolgte mittels der entsprechenden Grignard-Verbindungen in bekannter Weise. Da es jedoch in keinem Fall gelang krystalline Produkte zu fassen, sei auf ausführliche Beschreibung verzichtet.

Bemerkt sei noch, daß in verschiedenen Fällen versucht wurde durch Ersatz von Magnesium durch Natrium[1]) zu besseren Ergebnissen zu kommen, jedoch ohne Erfolg.

---

[1]) Morton u. Stevens, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2246 (1931).

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel)

Isomerieerscheinungen in der β-Reihe der Eläostearinsäure

Von **Ernst Eigenberger**

Mit 9 Figuren

(Eingegangen am 14. Dezember 1932)

Die trocknenden Öle verdanken ihre Bedeutung den Zustandsänderungen, die sie bei autoxydativer oder thermischer Umwandlung erleiden. Dem unmittelbaren technischen Interesse folgend, beschäftigte sich die Mehrzahl der Untersuchungen auf dem Gebiete der trocknenden Öle mit den Verfestigungserscheinungen, obwohl die aufbauenden chemischen Individuen der Ausgangssubstanzen nicht restlos definiert sind und eine Reaktionsaufklärung der Verfestigungsvorgänge nur im Zusammenhange mit der Kenntnis der Ausgangssubstanzen erreichbar ist. Das Studium der trocknenden Öle muß, wie auch A. Eibner hervorhebt, von Verbindungen ausgehen, die möglichst umfassend bekannt und charakterisierbar sind. Je weiter das chemische Verhalten und der Aufbau der Ausgangssubstanzen erforscht sind, um so größer sind die Aussichten für die Aufklärung komplizierter Reaktionen.

Die Isolierung der reinen, am chemischen Aufbau der trocknenden Öle wesentlich beteiligten Säuren bietet vielfach Schwierigkeiten, die bei den krystallisierten Eläostearinsäuren des Holzöles wegfallen. Untersuchungen über Eläostearinsäure von J. Böeseken und Mitarbeitern, A. Eibner und E. Rossmann, D. Holde und Mitarbeitern, Steger und van Loon haben die Zahl und Lage der Doppelbindungen in der

Kohlenstoffkette endgültig festgelegt[1]), hiermit aber die Konstitutionsfrage noch nicht erschöpfend beantwortet, da die 3 fach ungesättigte Eläostearinsäure theoretisch in acht möglichen isomeren Formen auftreten kann, Isomeriemöglichkeiten, die schon an anderer Stelle erörtert wurden.[2])

Wie E. Rossmann betont, ist es fraglich, ob bei Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen tatsächlich alle möglichen Isomeren erhalten werden können, er meint vielmehr, daß bei konjugiert ungesättigten Verbindungen, ungeachtet der Zahl der Doppelbindungen, nur zwei stabile Isomere auftreten können.

Verfasser hatte sich vor längerer Zeit die Aufgabe gestellt, die Einheitlichkeit und Stabilität der β-Reihe der Eläostearinsäureverbindungen zu untersuchen und kam hierbei zu dem überraschenden Resultat, daß die β-Eläostearinsäure nicht wie bisher angenommen eine einheitlich definierte Verbindung ist, daß vielmehr 4 Typen von β-Formen zu unterscheiden sind, welche Umwandlungen ineinander zeigen. Es ist naheliegend diese Typen mit den theoretischen Isomerieforderungen der Eläostearinsäure in Beziehung zu bringen.

Bekannte Isomere der Eläostearinsäure

Die beiden von Maquenne als geometrisch isomere α- und β-Formen bezeichneten Eläostearinsäuren[3]), deren cis-trans-Isomerie von A. Eibner und E. Rossmann durch Ozonidspaltung festgestellt wurde[4]), können, wie letzterer erwähnt,

---

[1]) J. Böeseken u. Ravenswaay, Chem. Zentralbl. **1925**, II, 106; J. Böeseken u. E. Th. Gelber, Chem. Zentralbl. **1927**, I, 2454; J. Böeseken, Chem. Zentralbl. **1928**, I, 181; J. Böeseken u. J. van Krimpen, Chem. Zentralbl. **1928**, I, 2704; A. Steger u. J. van Loon, Chem. Zentralbl. **1929**, I, 1063; D. Holde, W. Bleyberg u. M. Abdul Aziz, Chem. Zentralbl. **1929**, I, 2035; J. Böeseken, J. van Krimpen u. P. L. Blanken, Chem. Zentralbl. **1930**, I, 2232; A. Eibner u. E. Rossmann, Chem. Umschau **35**, 197 (1928); J. Böeseken, Chem. Zentralbl. **1930**, I, 2723; J. van Loon, Chem. Zentralbl. **1931**, I, 1899.

[2]) A. Eibner, „Das Öltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen", Berlin 1931; E. Eigenberger, Mitteilg. d. Hauptvereins deutscher Ing. tschechoslov. R. **1931**, Heft 21/22, 571; A. Eibner u. V. Jung, Chem. Umschau **1931**, 267; E. Rossmann, Chem. Umschau **1932**, 220.

[3]) Maquenne, Compt. rend. **135**, 696 (1902).

[4]) a. a. O.

als cis-cis-cis- bzw. trans-trans-trans-Formen aufgefaßt werden. Neben den Isomeren α- und β-Säuren schließt J. van Loon auf drei weitere geometrisch isomere Eläostearinsäuren. Auf die Existenz einer von ihm γ-Säure genannten, noch unbekannten Säure im chinesischen Holzöl schließt van Loon aus der Rhodanjodzahl und berechnet aus der Jodzahlerhöhung einen Gehalt der neuen Säure bis zu 16% des Öles. Als δ-Säure bezeichnete van Loon in einer vorläufigen Mitteilung eine von ihm synthetisierte Säure. Bei Untersuchung des Cloufloröles isolierte van Loon die Couepinsäure, die er ihrer Konstitution zufolge als geometrisch isomere ε-Eläostearinsäure bezeichnet; diese Auffassung wird aber von Rossmann, besonders mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften, nicht geteilt.[1])

R. S. Morrell erwähnt in seinen älteren Arbeiten über α- und β-Eläostearіosäure[2]), daß sich bei einjähriger Belichtung von Holzöl in verschlossener Flasche 6% der β-Form abgeschieden hätten. Bekanntlich ist es leicht, durch Anreizung z. B. mit Jod die Umlagerung innerhalb eines Tages auf mehr als 50% β-Eläostearin-Ausbeute zu steigern.[3]) Wie Verfasser feststellte, läßt sich dieser Effekt innerhalb weniger Stunden durch JCl erzielen, die Isomerisierung verläuft am besten in Eisessiglösung. Daß auch bei autoxydativer Alterung eine weitgehende Umlagerung der α- in die β-Form erfolgen kann, folgt z. B. daraus, daß Morrell nach einjähriger Einwirkung aus den Oxydationsprodukten von α-eläostearinsaurem Ce β-Säure isolieren konnte. Durch Wasserstoffsuperoxyd läßt sich, wie J. Marcusson fand, das Na-Salz der α-Eläostearinsäure in das Salz der β-Säure überführen.[4]) Nach Untersuchungen von E. Rossmann verläuft die thermische Umlagerung der α- in die β-Säure oberhalb 230° und tritt bei Temperaturen über 250° augenblicklich ein. E. Rossmann

---

[1]) J. van Loon, Chem. Zentralbl. **1931**, I, 545; J. van Loon u. A. Steger, Chem. Zentralbl. **1931**, I, 1194, II, 1844; E. Rossmann, a. a. O.

[2]) R. S. Morrell, Journ. Chem. Soc. **101**, 2083 (1912); **113**, 111 (1918).

[3]) Vgl. z. B. Am. Paint and Varnish Man. Ass. (Scient. Sect.) Circ. 389.

[4]) J. Marcusson, Chem. Zentralbl. **1932**, II, 1387.

untersuchte ferner den Einfluß des Lichtes auf die Isomerisation α- nach β-Säure und schließt, daß auch während des normalen Holzöltrocknens teilweise Isomerisation stattfindet. Er erwähnt ferner den katalytischen Einfluß von Säuren und Sauerstoff, die aber nur bei niedrigen Konzentrationen optimale Wirkung ausüben, jedoch leicht Polymerisation bewirken. Bei allen Depolymerisationen ist nach Rossmann nur β-Eläostearinsäure erhältlich. Wie er feststellt, ist eine Rückisomerisierung in α-Säure durch Belichtung nicht zu erreichen.

Aus den vorliegenden Beobachtungen folgt einerseits, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit der α- in die β-Form außerordentlich von Begleitreaktionen und Begleitsubstanzen abhängt, andererseits, daß diese Umlagerung bei den Verfestigungsvorgängen und der Alterung des Holzöles eine wichtige Rolle spielen muß.

Die geometrische Isomerie ungesättigter Fettsäuren äußert sich vor allem darin, daß die cis-trans-Umlagerung schon durch spurenweise verlaufende Additionsreaktionen angeregt wird („Resonanzreaktion").[1]) Es kann also allgemein durch eine Reaktion, die auf dem ungesättigten Charakter der Fettsäuren beruht, eine Isomerisation angeregt werden, so daß sich je nach dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten größere oder geringere Mengen der Isomerisationsprodukte mit an der Primärreaktion beteiligen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß das β-Isomere als irreversibel umgelagerte Form der Eläostearinsäure von besonderem Interesse ist.

Die Typen der β-Eläostearinsäure

Für die Untersuchungen wurde vom β-Eläostearin, einem leicht rein zu erhaltenden, konstanten Produkt, ausgegangen. Der Gedanke liegt nahe, daß minder beständige, isomere Formen bei der bisherigen Erfassung der Eläostearinsäure eine Umlagerung erfahren können, weshalb für die Untersuchungen die krystallisierten Alkalisalze als relativ stabile Verbindungen gewählt wurden, die verhältnismäßig langsam aut-

[1]) Panchanan, Chem. Zentralbl. 1930, I, 2233, vgl. 1928, II, 1428.

oxydieren, wie schon R. S. Morrell feststellte.[1]) Das Studium der Alkalisalze ergab verschiedene Salz- und Säureformen; bei den Kalisalzen waren gesetzmäßige Übergänge und Umwandlungen der einzelnen Formen ineinander mikrokrystallographisch zu verfolgen. Da die Übergänge der Formen geradezu kontinuierlich erscheinen, mußte eine Auswahl der wesentlichen, selbständigen Krystalltypen getroffen werden. Die Messungsergebnisse, die für die Diagnostik der Typen entscheidend sind, wurden bisher nicht zu einer krystallographischen Definition der Salztypen ausgebaut, da die Ausbildung der Krystalle nur immer in einer Ebene zu meßbaren Werten führte. Die mikrokrystallographische Kenntnis der Formen bietet also allein keine ausreichende Basis für die Auswahl bestimmter Salztypen, und es wurden Löslichkeit und Leitfähigkeit zur Charakterisierung mit herangezogen, insbesondere um Anhaltspunkte für die Existenz fraglicher Typen aus einer kontinuierlich scheinenden Umwandlungsreihe zu gewinnen. Es ließen sich auf diese Weise drei krystallisierte K-Salztypen aus der Umwandlungsreihe durch maximale oder minimale Quantität der Eigenschaften festlegen. Für die so bestimmten krystallisierten Typen ergaben sich bei allen Messungen konstante Werte, aus denen die Existenz selbständiger chemischer Individuen in krystallisiertem Zustand und in verdünnter Lösung hervorgeht; das Auftreten der Salztypen beruht also nicht auf Polymorphie.

Die Salztypen sind bei doppelter Umsetzung auf dem Wege über andere Salze unverändert wieder zu erzielen, die Ursache für die Entstehung der verschiedenen Typen muß also im Verhalten der β-Eläostearinsäure selbst gesucht werden.

Die freie Säure erwies sich bei näherer Untersuchung als nur mangelhaft charakterisierbar. Abgesehen von ihrer Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, ist sie mikrokrystallographischen Messungen nur mit großer Unsicherheit zugänglich. Die Lage der optischen Achsen in bezug auf Flächen konstanter Kantenwinkel zeigt große Abweichungen und deutet

[1]) Nach R. S. Morrell (a. a. O.) zeigt β-Eläostearin durch Autoxydation Gewichtszunahme bis zu 23%. β-Eläostearin ist niemals analysenrein, da ständig Autoxydation stattfindet. Beim neutralen K-Salz erfolgt dagegen nach 14tägigem Stehen nur eine Gewichtszunahme um 5%.

somit auf stattfindende Veränderungen im Bau der Krystalle. Die Unsicherheit der Krystallerfassung der β-Eläostearinsäuren wird verursacht durch unklare Ausbildung der Krystalle, insbesondere durch das Auftreten pyramidenförmiger Formen, welche Ausmessungen fast unzugänglich sind. Es ist also möglich, daß auftretende Formen miteinander in enger krystallographischer Beziehung stehen und etwa nur als Ausbildungsformen besonderer Pyramidenflächen aufzufassen wären. Manche Formen können am besten aus Schmelzen gezüchtet werden, wobei auch Polymorphieerscheinungen auftreten. — Der Schmelzpunkt ist hier kein verläßliches Charakteristikum.[1]) Die auftretenden Isomorphieerscheinungen erschweren die Auswahl der charakteristischen Krystallformen.

Es gelang daher nicht, den einzelnen Salztypen klar definierte Säuren zuzuweisen, da eben eine Charakterisierung der β-Säuren, mangelnder Beständigkeit wegen, nicht möglich ist, und bei der Zerlegung der Salze durch Umlagerung meist offenkundige Gemische erhalten werden. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die resultierende Säureform war ein erkennbarer, insbesondere der Einfluß von Wasser, das auch eine Umlagerung der K-Salztypen bewirkt, wie weiter unten ausgeführt wird. Durch thermische Umlagerung der β-Eläostearinsäure ließ sich neben Veränderungen des Krystallbaues auch eine geringe Schmelzpunktsverschiebung erzielen. Von den konstatierbaren Säuretypen sind bestimmte zugehörige Salztypen abzuleiten, wohingegen, wie angeführt, aus den Salztypen keine klar definierbaren Säuren isolierbar sind. Es muß geschlossen werden, daß die Umwandlungen der Alkalisalze in bestimmte wohlcharakterisierbare Typen auf gleichlaufenden Veränderungen der freien Säuren beruhen, nur mit dem Unterschiede, daß die Alkalisalze die in freiem Zustande unbeständigen Säuretypen bedeutend stabilisieren.

Die Umlagerungen, die in der Reihe der β-Eläostearinsäure verlaufen, lassen sich in 2 Gruppen teilen: 1. Oxydative

[1]) Vgl. z. B. W. A. Caspari, Journ. Chem. Soc. 1929, 2709; ferner J. Ch. Smith, Journ. Chem. Soc. 1931, 802 über die Ausbildung fester Lösungen zwischen Palmitin- und Stearinsäureäthylester, sowie zwischen Hexadecyl- und Octadecylalkohol. Bei letzteren Mischungen beträgt die maximale Schmelzpunktsdepression 0,7°.

oder thermische Alterung (beide Vorgänge erzielen gleiche Umlagerungseffekte, sind also energetisch von gleicher Wirkung). 2. Rückläufige Umlagerungen, die teils ohne, teils nur mit Wassereinfluß verlaufen. Bei der bestehenden Umwandlungsfähigkeit der Typen ineinander, kann die Ausbildung verschiedener Salztypen nur auf einer besonders labilen Isomerie beruhen, wenn von der Möglichkeit einer Polymerie abgesehen wird.[1])

Der auffallende Einfluß des Wassers bei der Umlagerung der β-Eläostearinsäureformen findet Analogien in der cis-trans-Umlagerung der Aconitsäure und Glutaconsäure, deren verwickelte Isomerieverhältnisse von R. Malachowski eingehend studiert wurden.[2])

Malachowski widerlegte die Auffassungen von N. Bland und J. F. Thorpe[3]) durch die Feststellung, daß die gewöhnliche Glutaconsäure der trans-Form entspricht, während aus dem Anhydrid die unbeständige cis-Form erhalten werden kann. Letzere lagert sich äußerst leicht beim Schmelzen und in wäßriger Lösung in die stabile trans-Form um, die in wäßriger Lösung beständig ist und nicht im Gleichgewicht mit der cis-Form steht. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Aconitsäure, deren cis-Form gleichfalls in der Wärme oder bei Wassereinwirkung in die trans-Form umgelagert wird, doch stellt sich in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen ein. Die Tendenz zur Rückisomerisation ist an den Anhydriden der Aconitsäure deutlich erkennbar, da das trans-Anhydrid insbesondere durch PCl_3 zur Umlagerung in cis-Anhydrid angeregt wird. Nach Malachowski besteht bei den Aconitsäuren auf dem Wege über die Anhydride ein geschlossener Umwandlungscirculus. Die offenbar als Gleichgewichtsisomerie aufzufassenden Isomerisationen der Aconitsäuren zeigen hiernach Ähnlichkeit mit den Umwandlungen der 4 β-Eläostearinsäurentypen, bei denen auf Gleichgewichts-

[1]) Zur Entscheidung der Frage sind weitere Arbeiten im Gange. Beispiel für Polymerie: CBr_4 [Mark, Ber. **57**, 1820 (1924)].

[2]) R. Malachowski, Ber. **61**, 2521, 2525 (1928); **62**, 1323 (1929); Chem. Zentralbl. **1931**, II, 3595.

[3]) N. Bland u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. **101**, 856, 871, 1739 (1912).

einstellungen als Ursache der rückläufigen Umlagerung geschlossen werden muß. Da bei der β-Eläostearinsäure 4 Typen zueinander in Beziehung treten, deren Unterschiede in den Eigenschaften nur gering sind, für jeden der Umwandlungsvorgänge aber andere Katalysatoren wirksam zu sein scheinen, ist hier eine Verfolgung der Gleichgewichtsverhältnisse ungemein erschwert. Am raschesten verläuft die Gleichgewichtseinstellung bei den freien β-Säuren, doch stört das große Autoxydationsvermögen, das Umlagerungen in ganz bestimmter Richtung bewirkt. Beim K-Salz ist die Reaktionsfähigkeit sowohl gegen Autoxydation wie gegen Umlagerung bedeutend vermindert, die Umwandlungsdauer erstreckt sich vielfach auf Wochen und ist von Temperatur, Helligkeit und Feuchtigkeit dermaßen abhängig, daß Alterungsumlagerungen während der trüben Jahreszeit oft gar nicht zum Abschluß gelangten.[1])

In Analogie zur Isomerisation $\alpha \rightarrow \beta$ sind die Umlagerungsgeschwindigkeiten innerhalb der β-Reihe außerordentlich wechselnde und werden vielfach durch unkontrollierbare Umstände beeinflußt.

Das Gebiet dieser eigenartigen Umlagerungen, die nach allem als Isomerieerscheinungen aufgefaßt werden können, erstreckt sich in das Grenzgebiet der thermischen und autoxydativen Verfestigungsvorgänge nicht nur des β-Eläostearins, sondern auch des Holzöles.

Der Verfasser hält es für richtig, die Bezeichnung β-Eläosterarinsäure auf den nachstehend beschriebenen Säuretyp allein zu beschränken. Zur Vermeidung unnötiger Komplikationen sollen die übrigen Typen durch Indizes bezeichnet werden.

β-Eläostearinsäure

Das neutrale Kaliumsalz eignet sich hier, wie bei den übrigen Typen am besten zur Charakterisierung. Bei der Verseifung von frischem β-Eläostearin und Abwesenheit störender Wassermengen wird in weitgehender Gleichartigkeit die β-Salzform erhalten. Aus nicht zu verdünnten Lösungen krystallisiert das β-K-Salz in Bündeln langer, flacher Spieße mit unklaren Endflächen (Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung im

[1]) Licht katalysiert die Umlagerungen in verschiedener Richtung.

Mittel 28°). Das Salz wird meist von verunreinigenden Krystallen geringerer Schiefe begleitet, die durch Umlagerung entstehen und insbesondere nach der oxydativen oder thermischen Alterung des Salzes oder der Ausgangssubstanzen auftreten. Unter allen 4 Typen zeigt das β-K-Salz die größte Leitfähigkeit, doch sind die Unterschiede besonders gegen Übergangsformen gering (vgl. Tab. I).

Aus dem Kaliumsalz läßt sich auf dem Wege über freie Säure nur dann unverändertes K-Salz wieder gewinnen, wenn störende Einflüsse wie Autoxydation oder Wassereinwirkung ferngehalten werden. Wird die Säure aus dem Salz isoliert, erhält man ein Säuregemisch rhombenförmig krystallisierter, dünner Blättchen (Schmp. 71—71,5°, Auslöschungsschiefe $\measuredangle \beta$ meist 25—30°, vgl. Fig. 3, daneben auch niedrigere Werte bis 0°). Wie aus allen Untersuchungen geschlossen werden muß, wird die Säureform bei bloßer Salzbildung nicht alteriert, dagegen treten meist Umlagerungen bei Freisetzen der Säure ein.

Die Änderungen des Krystallbaues, die bei Übergängen zwischen 2 Typen der β-Reihe auftreten, äußern sich am klarsten in scheinbaren Änderungen der optischen Symmetrie, oder was dasselbe ist, in Verschiebungen der Flächen bevorzugter Wachstumsrichtung in bezug auf die optische Symmetrie; Änderungen der Kantenwinkel müssen hierbei nicht auftreten. Aus der Existenz zahlreicher Übergangsformen ist innerhalb gewisser Bereiche auf kontinuierliche Übergänge im optischen Krystallbau, also auf Mischkrystallbildung und Isomorphie zu schließen. Über Lücken in der Mischungsreihe kann allerdings nichts ausgesagt werden, weil die Salztypen krystallographisch nicht vollständig bestimmt wurden.

Die krystalloptische Charakterisierung beweist nicht die Einheitlichkeit des β-K-Salzes, das etwa als isomorphe Mischung im Gleichgewicht befindlicher β_1- und β_2-Formen aufgefaßt werden könnte. Gegen diese Auffassung des β-K-Salzes als Gleichgewichtsform spricht jedoch der konstatierte Maximalwert der Leitfähigkeit.

Das Kaliumsalz erfährt durch Wassereinwirkung eine langsame Umlagerung in den β_1-Typ, die sich mikrokrystallographisch verfolgen läßt und durch Anwachsen der Auslöschungsschiefen zur Längskante der flachen Krystallspieße

bis auf 39° äußert. Die Umlagerung ist in Alkohol reversibel, bei geringem Wassergehalt ist die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen β- und β_1-Salz erkennbar, das von der Wasserkonzentration abhängig ist. Eine durch Autoxydation oder erhöhte Temperatur angeregte „Alterung" des Kaliumsalzes führt zur Umlagerung in β_2-Typ und äußert sich in Formen mit allmählich abnehmenden Kantenwinkeln und Auslöschungsschiefen. Es entstehen so, ihrem Krystallbilde nach, sehr unklare Übergangsmischungen, die meist in flachen, langgestreckten Spießen mit unklaren Endflächen krystallisieren. Für den Grad der Umlagerung ist die mittlere Auslöschungsschiefe zur Längskante bezeichnend, die bei vollendeter Umwandlung in das β_2-Salz 0° beträgt.

Die Einheitlichkeit des aus β-Eläostearin durch Verseifung erhältlichen β-K-Salzes wird durch Umlagerungsvorgänge beeinträchtigt. Diese beruhen einerseits auf dem zwischen β- und β_1-Salz bestehenden Gleichgewicht — andererseits auf den Alterungsumlagerungen der β_1- in die β_2-Form. Da das β_1-Salz besonders beim Erhitzen in alkoholischer Lösung zur Umlagerung in den β-Typ neigt, ist nicht zu entscheiden, ob frisch gebildetes β-Eläostearin tatsächlich dem β-Typ angehört, oder ob bei der Verseifung die Säure aus der β_1- in die β-Form umgelagert wurde. Es könnte demnach, ebenso wie das β_2- und β_3-Eläostearin (vgl. β_2- und β_3-Säure), auch ein β_1-Eläostearin bestehen, obwohl die durch Verseifung erzielte K-Salzbildung für den β-Typ als wesentlichsten Bestandteil des frischen β-Eläostearins spricht.

β_1-Eläostearinsäure

Durch Einwirkung von Wasser auf alle monomolekularen[1]) K-Salze der β-Reihe wird die β_1-Form erhalten. Alle beobachteten dünnen Krystallblättchen dieses Salztyps ließen sich von einer aus wäßriger Lösung auftretenden Grundform (Fig. 1, *A* bzw. *E*) unter der Voraussetzung ableiten, daß die Entwicklung der Krystalle nur parallel zur bevorzugten Wachstumsebene, der Ebene der gemessenen Tafelflächen, stattfindet. Aus der

[1]) Näheres über „monomere" und „polymere" Formen bei der β_3-Eläostearinsäure.

Form *B* entwickeln sich die bei der Alterung auftretenden Zwischenformen, bis zur Form des β-Kaliumsalzes. Die Zwischenformen sind wegen der Erscheinung einer Verschiebung der optischen Symmetrieverhältnisse (Mischungsreihe) von Interesse. Bei den Umlagerungen der β- und β_1-Form ineinander treten Krystallentwicklungen auf, die sich an Hand eines Schemas, fußend auf einem umfangreichen Versuchsmaterial, ableiten lassen — wieder unter der Voraussetzung, daß sich die beobachteten Veränderungen tatsächlich an ein und derselben Krystallebene abspielen.

Neutrales K-Salz, β_1-Typ
Ausbildung der bevorzugten Wachstumsflächen

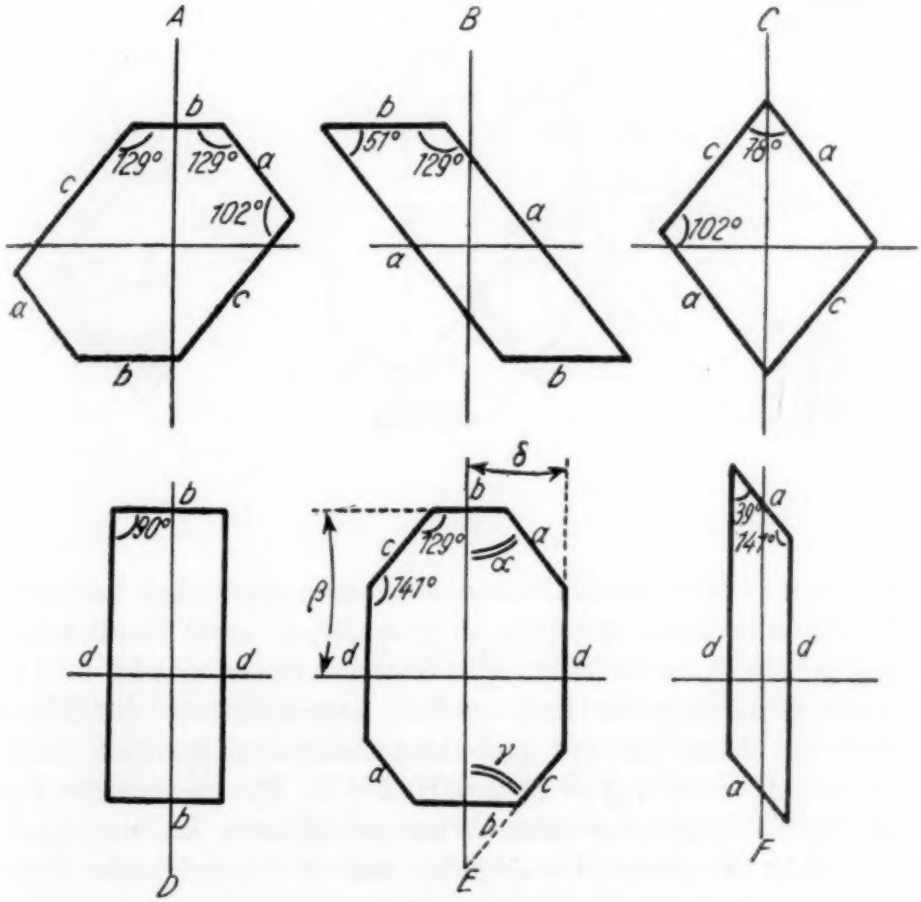


Fig. 1

Bei der reinen β_1-Form des neutralen K-Salzes liegt die optische Achse so, daß $\measuredangle \beta = 0°$. Dann ist auch (Fig. 1)

$\delta = 0$, $\gamma = 39^0$, Kante c und a sind somit in bezug auf die optische Symmetrie gleichwertig. Wird aber $\beta = \delta > 0^0$, so sind c und a nimmer gleichwertig, d. h. liegt eine Form mit schiefer Auslöschung ($\sphericalangle \beta > 0^0$) vor, so leiten sich von dieser 2 Arten von Tafeln ab, wie aus Fig. 2 ersichtlich.[1]) Für den an Umwandlungskrystallen aus wasserhaltiger Lösung mit den typischen Kantenwinkeln der β_1-K-Salzform gemessenen Maximalwert für $\sphericalangle \beta = 11—12^0$, ergibt sich $\gamma = 27—28^0$, also die Auslöschungsschiefe der β-Form in der Längsrichtung der Krystalle.

Tatsächlich läßt sich der Übergang der β-Form in die β_1-Form des K-Salzes in diesem Sinne eingehend verfolgen.

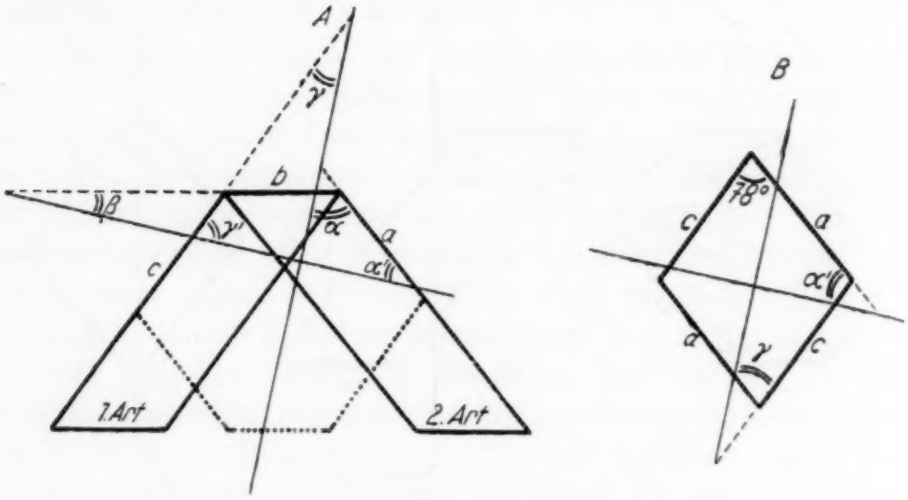


Fig. 2

Die ersten klar ausmeßbaren Formen zeigen das Verhalten der Formen erster Art (Fig. 2) ($\gamma = 28^0$, $\gamma' = 62^0$) und zweiter Art ($\alpha = 51^0$, $\alpha' = 39^0$). Die Formen treten häufig in Verbindung miteinander auf, so daß Krystallformen der Fig. 1, aber mit einer um 11^0 gedrehten Auslöschungsschiefe resultieren ($\sphericalangle \gamma = 28^0$, $\beta = 11^0$), z. B. Fig. 2, *B*). Im weiteren Verlauf der Umlagerung unter Wassereinwirkung ist eine kontinuierliche Abnahme des $\sphericalangle \beta$ bis auf 0^0 anhand vieler Über-

[1]) Aus dem Umstand, daß die Kanten c und a nimmer symmetrisch in bezug auf die optischen Symmetrieebenen der Krystalle liegen, wäre zu schließen, daß der neuen Krystallausbildung eine andere, niedere Symmetrie zukommt.

gangsformen festzustellen. Alle oben abgeleiteten Krystallausbildungen wurden bei entsprechender Gelegenheit beobachtet.

Das neutrale K-Salz der β_1-Form zeigt die geringste Löslichkeit (vgl. Tab. II) in wasserfreier Lösung, insbesondere in der Wärme und bei Einwirkung von Autoxydation setzt leicht Umlagerung in die β-Form ein, die ihrerseits leicht weiter umgelagert wird. Die Leitfähigkeitsmessungen an β_1-eläostearinsaurem Kalium ließen häufig eine Umwandlung des gelösten K-Salzes in Richtung nach Formen höherer Leitfähigkeit (β-Form) erkennen.

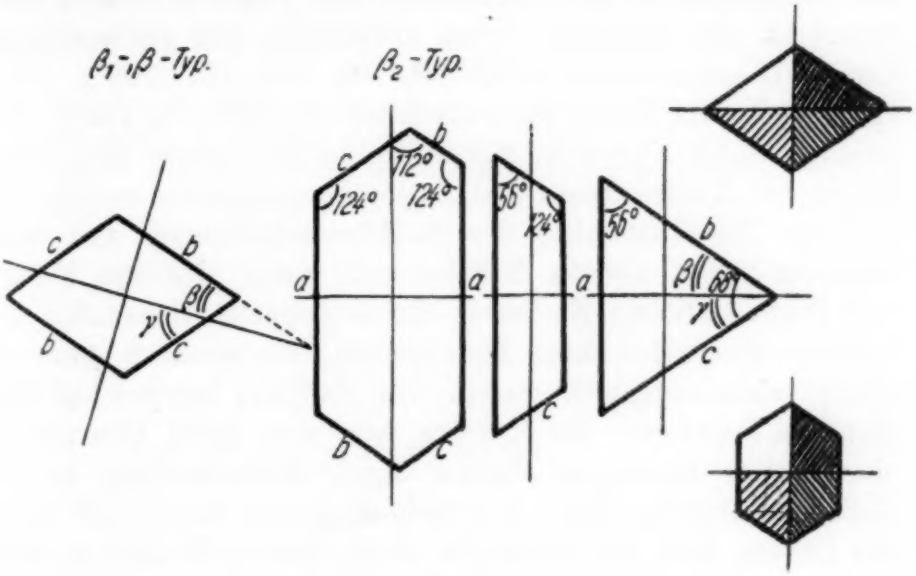


Fig. 3

Bei Zerlegung des Salzes mit wäßrigen Säuren wurden ähnliche Säurekrystalle wie aus β-Salzen gewonnen (Schiefe $\measuredangle\beta$ — häufig bei 0—10°, viele Formen mit $\measuredangle\beta$ zwischen 20 und 25°, Fig. 3), woraus geschlossen werden muß, daß bei der Isolierung der krystallisierten Säure Umwandlungen einsetzen. Aus dem Vergleich mit den übrigen Typen geht hervor, daß den β_1-Salzen eine Säure mit niedrigen Auslöschungsschiefen ($\measuredangle\beta$) entspricht, die aber selbst in wasserhaltigem Medium äußerst unbeständig ist und eine teilweise Umlagerung in β-Form unter Anwachsen der Auslöschungsschiefe erleidet. Aus β_1-K-Salz läßt sich über die freie Säure wieder das Ausgangssalz zurückgewinnen, wenn die Säure nicht aus der Lösung isoliert wird.

Neutrales K-Salz hydrolisiert in wäßriger Lösung sehr weitgehend unter Bildung eines wohldefinierten sauren Salzes.[1]) Durch Einwirkung von Kohlensäure wird dieses in freie Säure zerlegt, so daß es möglich ist, durch CO_2 in wäßriger Lösung aus den Salzen β-Eläostearinsäure abzuscheiden. Entsprechend den bestehenden Typen der β-Reihe wurden auch beim sauren K-Salz verschiedene Typen mit isomorphen Übergangsformen festgestellt. Wie zu erwarten, äußert sich auch hier der Umwandlungseinfluß des Wassers auf die Salztypen. Die Endform der Einwirkung von Wasser auf alle sauren Salze sind flache Blättchen ohne Doppelbrechung, also senkrecht zur optischen Achse entwickelt, mit sechseckigem Umriß (Kantenwinkel: 142, 109, 109, 142, 109, 109°), oder rhombenförmige Tafeln (Kantenwinkel: 71, 109, 71, 109°). Bei Bildung durch Hydrolyse aus neutralem Salz lassen sich Übergänge der Kantenwinkel und Auslöschungsschiefen verfolgen.[2])

Die Natriumsalze der β-Eläostearinsäuren sind weit schwerer löslich als die K-Salze und lassen sich aus K-Salz und leicht löslichen Na-Salzen durch doppelte Umsetzung erhalten. Sie bilden feine Nadelformen, die genauen Ausmessungen nicht zugänglich waren. Die Na-Salze entsprechen den gleichen Typen wie die K-Salze, wie sich durch Charakterisierung der beteiligten Säuren durch Rückwandlung in die K-Salze feststellen ließ. Zur Schonung der Säure war meist der Umweg über das Silbersalz nötig. Das β_1-Na-Salz vermag selbst in sehr geringen Mengen (schon unter 3,4%) K-Salz zu einer bestimmten Krystallausbildung (Fig. 1, *D*) anzuregen, welcher Effekt nach einiger Zeit wieder zurückgeht.

β_2-Eläostearinsäure

Durch oxydative Alterung oder Erhitzen entsteht aus β, β_1 oder dazwischenliegenden Formen der β_2-Typ der Säure bzw. entsprechender Salze. Auffallend ist, daß durch die typischen Umlagerungskatalysatoren bei der Umlagerung des α-Isomeren in die β-Form keine größeren Mengen des β_2-Typus unmittelbar gebildet werden. Der Übergang in den β_2-Typ erfolgt vielmehr erst durch thermische Umlagerung oder als

[1]) Vgl. Morrell, a. a. O.

[2]) Eine eingehende Mitteilung über Typen der sauren Salze folgt.

Begleiterscheinung stattfindender Autoxydation. Die β_2-Umlagerung bedarf also kräftiger Anreizmittel, die als Nebenreaktionen weitgehende chemische Veränderungen im Gefolge haben.[1]) Bei Autoxydationsvorgängen beteiligt sich an dem Sauerstofftransport eine größere Anzahl von Molekülen. Wie es scheint, bestehen labile peroxydartige Anlagerungsverbindungen, die leicht unter Sauerstoffabgabe die Ausgangssubstanz zurückbilden, welche letztere bei diesen Vorgängen eine Veränderung (Isomerisation) ihrer chemischen Struktur erleiden könnte. Auf diese Weise wäre erklärlich, daß durch Autoxydation und Erhitzen ein gleicher Umlagerungseffekt bewirkt werden kann.

Tabelle I

Spezifische Leitfähigkeit der neutralen Kaliumsalze 0,0500 g in 100 ccm 94,6-gewichtsprozent. Alkohol, 25° C

Typ	Optische Kennzeichen (Auslöschungsschiefe)	$x \cdot 10^5$	
β	28°	4,54	4,56
β_1	39	4,40	4,43
		4,44	4,41
β_2	0	4,16	4,17
		4,23*)	4,18
Übergangsformen:			
$\beta \rightarrow \beta_2$	17°	4,51	—
	20—11	4,48	—
$\beta_2 \rightarrow \beta$	0—15	4,46	4,47
	0—10	4,35	—
$\beta_2 \rightarrow \beta_3$	amorph	4,05	—

*) Anoxydiertes Salz.

Die Bildung von β_2-K-Salz erfolgt entweder durch Autoxydation krystallisierter K-Salze beliebiger Ausgangsformen, oder auf dem Wege über freie Säure durch Autoxydation oder thermische Umlagerung. Bei der Bildung aus β-K-Salz nimmt mit zunehmender Umlagerung („Alterung") die Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung der Krystalle ab, bis sie nach Ausbildung feiner, langgestreckter flacher Nadeln 0° und somit die β_2-Form erreicht hat. Leitfähigkeit und Löslichkeit von

[1]) Bei Anwendung von Wijsscher Jodlösung wurde eine außerordentliche Beschleunigung des Umwandlungsvorganges $\alpha \rightarrow \beta$ beobachtet, wobei anscheinend auch größere Mengen β_2-Typ gebildet werden können.

Übergangsformen zeigen die für Mischungen der entsprechenden Typen passenden Werte, wie aus Tab. I ersichtlich ist. Bei den K-Salzen ergab sich, daß Licht und Anwesenheit größerer Mengen β_2-Form die Umlagerung beschleunigen.

Tabelle II

Löslichkeit der neutralen Kaliumsalze in 94,6-gewichtsprozent. Alkohol, 20° C

Typ	Optische Kennzeichen (Auslöschungsschiefe)	g in 100 g Lösung	
β	27°	0,402	0,404
β_1	39	0,309	0,304
β_2	0	0,542	0,549
β_3	amorph	Keine Löslichkeitsgrenze	
	Übergangsformen:		
$\beta_1 \rightarrow \beta$	35°	0,350	—
$\beta \rightarrow \beta_2$	10—14	0,473	—

Wie sich zeigte, ist bei autoxydativer Alterung im Dunkeln aus dem acetonunlöslichen Gelanteil des gealterten β-Eläostearins durch Verseifung β_2-K-Salz erhältlich.[1]) Die Beobachtungen sprechen dafür, daß die autoxydative Verfilmung von β-Eläostearin zwangsweise über die β_2-Form verläuft. Bei längerem Erhitzen auf 100° erfolgt praktisch Umlagerung der Säureformen in den β_2-Typ. Dieser spielt demnach als Zwischenform eine Rolle bei der Hitzegerinnung nicht nur von β-, sondern auch von α-Eläostearin, da letzteres nach E. Rossmann oberhalb 230° in β-Formen umgelagert wird. Das Triglycerid vom β_2-Typ ist ebenso wie die Säure und die Salze krystallisiert, die der Hitzegerinnung vorangehende isotrope Verflüssigung muß daher über eine weiter veränderte Substanz verlaufen, wie bei der β_3-Säure erörtert werden soll.

Das β_2-eläostearinsaure Kalium unterscheidet sich von den übrigen krystallisierten Salztypen durch maximale Löslichkeit und minimale Leitfähigkeit in Alkohol.

Wie bei den übrigen Formen gelingt es auch hier, auf dem Wege über Aluminium- oder Silbersalze durch doppelte

[1]) Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung.

Umsetzung zu dem Ausgangssalz zurückzugelangen, aber nur unter Wasserausschluß. Auf dem Wege über freie Säure ließ sich bei Wasserausschluß kein unverändertes β_2-K-Salz zurückgewinnen, die freie Säure wandelt sich leicht in Richtung nach β-Form um. Diese Rückwandlung ist auch die Ursache, weshalb sich bei Zerlegung von β_2-Salzen keine typische β_2-Säure erhalten läßt, welche vielmehr auf einem Umwege zugänglich ist und ihrer Zugehörigkeit nach durch Bildung von β_2-Salzen bestimmt wurde.

Bei der Rückwandlung der β_3-Säure bildet sich primär β_2-Typ, der hier leicht erfaßt werden kann. Die β_2-Säure, die sich aus der flüssigen β_3-Modifikation als erste krystalline Rückwandlungsform bildet, zeigt neben flachen rhombenförmigen, insbesondere pyramidenförmigen Krystallausbildungen (Fig. 3), bei denen sich nicht mit Sicherheit bestimmen läßt, wo der Übergang in Richtung nach β-Formen beginnt. Bei den auftretenden blättchenartigen Krystallausbildungen liegen die gleichen Kantenwinkel wie bei β- und β_1-Formen vor, die Verschiedenheit äußert sich hingegen in einer Differenz der Auslöschungsschiefen. Scheinbar treten als Zwischenformen verflachte Pyramiden auf, die den Übergang zu ausgesprochen blättchenartigen Krystallen bilden. Für die β_2-Säure ist $\measuredangle\beta = 34^0$ charakteristisch. Wird gewöhnliche β-Säure (aus β- oder β_1-Salzen) längere Zeit wenig über dem Schmelzpunkt erhitzt, tritt teilweise Umlagerung in Richtung nach β_2-Säure ein, es bilden sich beim langsamen Abkühlen der Schmelze größere Mengen von flachen Krystallen mit symmetrischer Lage des Auslöschungskreuzes, schließlich auch symmetrische sechseckige Platten (Fig. 3). In der Kälte erfolgt langsame Rückwandlung. Die beim Schmelzen stattfindende Umlagerung der Säure äußert sich auch in einer Veränderung einer ihrem Verhalten nach polymorphen Modifikation der Säure, die bei rascher Abkühlung der Schmelze entsteht.[1]) Die als β_2-Typ gekennzeichneten Säurekrystalle zeigen einen erniedrigten Schmelzpunkt (68,5°). Durch Wassereinwirkung läßt sich der Schmelzpunkt wieder erhöhen. Der für die β_2-Säure gefundene Schmelz-

[1]) Langgestreckte flache Prismen mit lebhaften Polarisationstönen. Die anfängliche Schiefe von 27° zur Längskante sinkt nach längerem Schmelzen auf 20°.

punkt steht im Einklange mit den Schmelzpunktsangaben über β-Eläostearinsäure in der Literatur, die zwischen 68 und 71 bis 72° abwechseln.

β_3-Eläostearinsäure

Bei langdauerndem Erhitzen krystallisierter β-Salz- oder Säureformen bilden sich amorphe Stoffe, die in ihrem Verhalten in Lösung von dem der krystallisierten Typen abweichen und dadurch eine Veränderung ihres Aufbaues zu erkennen geben. Es entsteht die Frage, ob der amorphe Zustand dieser thermischen Umlagerungsprodukte nur auf Polymerisation beruht oder ob auch monomere Produkte entstehen, für die ein stabilisierter amorpher Zustand charakteristisch ist. Die Beantwortung ergibt sich aus der Tatsache, daß die amorphe Form durch Sublimation erhalten wurde und daß eine Rückwandlung amorpher Produkte in die bekannte krystalline β_2-Form bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Die so als monomer charakterisierte amorphe Säure bildet Salze gleichfalls amorpher Form und kann daher nicht als unterkühlte Schmelze der β_2-Säure aufgefaßt werden. Die Rückwandlung in den krystallisierten β_2-Typ ist also kein einfacher Krystallisationsvorgang. Mit der Entstehung monomerer amorpher Formen ändern sich die Löslichkeit und die Leitfähigkeit der resultierenden K-Salze in verdünnter Lösung, was für strukturelle Änderungen im Bau der Säure spricht. Die monomere amorphe Säure schließt sich hiernach als 4. Typ an die krystallisierten Typen an.

Der stabile Unterkühlungszustand amorpher Substanzen wird nach D. Vorländer durch niedere molekulare Ordnung, bzw. molekulare Dissymmetrie hervorgerufen.[1]) E. Rossmann beschäftigt sich in seiner mehrfach zitierten Arbeit über die Isomerien der Eläostearinsäuren mit der Erscheinung, daß das Triglycerid der krystallisierten α-Eläostearinsäure nicht krystallisiert. E. Rossmann schließt hieraus, sowie aus der auffallend hohen Viskosität, auf eine stabile Unterkühlung des Holzöles bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Zustand soll durch räumliche Strukturanordnung des α-Triglycerides bedingt

[1]) D. Vorländer, Ztschr. angew. Chem. 43, 13 (1930).

sein. Diese Betrachtungsweise geometrisch isomerer Formen ist auch für die β_3-Säure von Interesse, weil sie vom Gesichtspunkt einer geometrischen Isomerie aus, die Beständigkeit der amorphen β_3-Form im unterkühlten Zustand erklären könnte.

Mischungen zwischen β_2- und β_3-Salzen fallen dadurch auf, daß zufolge Beeinträchtigung der Krystallisationsfähigkeit feinkörnige, auch gallertartige Abscheidungen entstehen können, die mehr oder weniger leicht, in warmer wäßriger Lösung sogar spontan zur Krystallisation angeregt werden. Solche Mischungen von krystallinen und amorphen Salzen zeigen geringe Löslichkeit in Alkohol (zum Unterschiede vom sehr leicht löslichen β_3-Kalisalz), die Leitfähigkeit in verdünnter Lösung bildet im Vergleich zu den reinen krystallisierten Salzen ein Minimum. Dieses Resultat verliert indessen an Wert, da der Dispersionsgrad der Lösung nicht bekannt ist. Da die Löslichkeitsverhältnisse des reinen β_3-K-Salzes keine Reinigung gestatten, ist eine Charakterisierung des reinen Typs nicht zu erzielen.

Die amorphen Formen werden bei thermischer Umwandlung von Säure, Salz oder Triglycerid erhalten, in letzterem Falle aus dem acetonunlöslichen Gelanteil des Koagulates. Nach autoxydativer Alterung von β-Eläostearin unter Ultraviolettbelichtung tritt gleichfalls β_3-Typ in Erscheinung.

β_3-Typ läßt sich in größerer Reinheit durch thermische Umwandlung bei niederer Temperatur, in Verdünnung, durch Sublimation aus thermisch umgelagerter Säure oder durch Ultraviolettbestrahlung in inerter Atmosphäre erhalten. Durch Sublimation ließ sich amorphe β_3-Säure vom Mol.-Gew. 280 aus Campher (durch Titration 295) von den beschriebenen Eigenschaften gewinnen.

Amorphe Salze lassen sich durch thermische Umwandlung aus krystallinen Typen erhalten, wobei Umwandlungspseudomorphosen an den Krystallen zu beobachten sind. An einzelnen Krystallen von β_1-Kaliumsalz ließ sich die thermische Umwandlung zunächst an einer schrittweisen Änderung der optischen Konstanten bis zur β-Form verfolgen, im weiteren Verlauf erschienen die Krystalle isotrop.

Die dauernde Verflüssigung der β-Eläostearinsäure nach längerem Erhitzen, wurde schon vor 60 Jahren von dem Ent-

decker der Holzölsäuren M. S. Cloëz beobachtet.[1]) Interessant ist, daß er die flüssige Säure als neue Form auffaßte und als Eläolinsäure bezeichnete.

Cloëz beobachtete die thermische Umwandlung schon bei 125°, eine vollständige Umsetzung erzielte er bei 170—180° in inerter Atmosphäre. Seine Angabe, daß beim Erhitzen keine thermische Zersetzung stattfindet, wurden von K. H. Bauer, bzw. seinen Mitarbeitern K. Herberts und F. Hugel[2]) auf Grund von Dauerversuchen bei 200° als unzutreffend erklärt. K. H. Bauer wählte die lange Versuchsdauer von 30 bzw. 96 Stunden und konstatierte eine starke Anhydridbildung. Aus dem Auftreten von Dämpfen wurde auf eine lebhafte thermische Zersetzung geschlossen, worüber die Menge der flüchtigen Produkte Aufschluß geben sollte, die in konz. H_2SO_4 absorbiert wurde. Hierbei wurde aber z. T. übersehen, daß β-Eläostearinsäure schon unter 200° im Gasstrom lebhaft absublimiert; die gewonnenen Absorptionsziffern sind also rein zufällige und können keinerlei Aufschluß darüber geben, ob und in welchem Ausmaße eine thermische Spaltung der Eläostearinsäuren stattfindet. Die Beobachtungen von Cloëz können also in gewissem Sinne als unwiderlegt gelten. Eine weitere wertvolle Angabe über die Isomerisation nach β_3-Typ geben A. Eibner und E. Rossmann[3]), die bei mehr als 1jähriger Belichtung aus β-Eläostearin in Chloroformlösung ein monomolekulares Öl erhielten, das sehr rasch trocknete (die Holzölerscheinung zeigte). Die Möglichkeit, daß diese Verflüssigung auf Rückisomerisation in die α-Stufe beruhe, wurde von E. Rossmann durch 30 stündige Ultraviolettbelichtung an β-Eläostearinsäure widerlegt[4]), wonach er neben unveränderter Säure ein Rohkrystallisat Schmp. 67° und ein gelbes Öl, aber keine α-Säure erhielt. Diese Erscheinungen, die bisher nicht gedeutet werden konnten, lassen sich dadurch erklären,

---

[1]) M. S. Cloëz, Compt. rend. 81, 649 (1875); 82, 501; 83, 943 (1876).

[2]) K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle", Stuttgart 1928, S. 206 und 90. Das auf diese Weise erhaltene Polymerisat aus β-Säure zeigte ein Mol-Gew. 2286 (Campher).

[3]) A. Eibner, „Das Öltrocknen", Berlin 1931, S. 162.

[4]) E. Rossmann, a. a. O.

daß bei Dauerbelichtung ebenso wie bei thermischer Umwandlung aus krystallisierten Formen β_2- und schließlich β_3-Typ gebildet werden; die zitierten Mitteilungen bestätigen also die Existenz einer amorphen, monomeren β_3-Säure. Ob bei Autoxydation von β-Eläostearin auch im Dunkeln β_3-Typ auftritt, ist fraglich und gegenwärtig experimentell nicht zu entscheiden, da eine scharfe Trennung der amorphen Reaktionsprodukte nicht gelingt.

Die thermische Bildung des β_3-Typus, die schon nach Erhitzen auf 150°, in größerem Maße aber erst bei Temperaturen über 200° eintritt, wird begleitet von Polymerisationsvorgängen.

Vielfach waren die Polymerisation der Eläostearinsäureglyceride und -Säuren Gegenstand von Untersuchungen, wobei die Abnahme des ungesättigten Charakters mit der Zunahme der Molekulargröße in unmittelbare Beziehung gebracht wurde. Es scheint, daß die großen Gegensätze, die in der Deutung der Polymerisationsvorgänge entstanden, z. T. in den angewandten Untersuchungsmethoden begründet sind.

Die Zahl der Lückenbindungen wurde aus der Jodzahl abgeleitet und eine restlose Addition vorausgesetzt. Wie aus den Untersuchungen von J. Böeseken und Gelber, D. Holde und Mitarbeitern, V. Kubelka und Mitarbeitern, J. van Loon, ferner E. R. Bolton hervorgeht[1]), sind die Jodzahlen an Eläostearinsäure nicht ohne weiteres für die Beurteilung des Sättigungsgrades beweiskräftig, da die Resultate von den verschiedensten Umständen, insbesondere der Einwirkungsdauer, abhängig sind. Die Jodzahlen werden darum meist viel tiefer als die theoretischen Werte gefunden. Für die Jodzahlen an geometrischen Isomeren ist die Feststellung van der Steuers wichtig[2]), daß die höher schmelzenden Isomeren langsamer

[1]) J. Böeseken u. Th. Gelber, Chem. Zentralbl. **1927**, I, 2453; D. Holde, W. Bleyberg u. M. Abdul Aziz, Chem. Zentralbl. **1928**, II, 831, 2607; V. Kubelka, J. Wagner u. S. Zuravlev, Chem. Zentralbl. **1929**, I, 1285; **1930**, I, 303; J. van Loon, Chem. Zentralbl. **1930**, I, 3502, II, 1461, 1628, 3874; **1931**, I, 1381; F. R. Bolton, Chem. Zentralbl. **1930**, II, 1932; vgl. auch A. Eibner, „Das Öltrocknen", S. 76.

[2]) Van der Steuer (Téshe Delft 1928, S. 24), Chem. Zentralbl. 1930, II, 1063.

als die niedrig schmelzenden mit Jod reagieren, was Verfasser bei Versuchen nach der Wijsschen Methode bestätigen konnte. Wird letztere auf α-Eläostearinsäure angewandt, erfolgt durch die hohe katalytische Wirksamkeit der Wijsschen Jodlösung teilweise eine, der JCl-Addition vorhergehende Umlagerung in die additionsträge β-Säure. Die Jodzahlen können also beispielsweise von der Isomerisation $\alpha \rightarrow \beta$-Säure abhängen, werden also in diesem Falle von der thermischen Vorbehandlung der Säure und von der Wirksamkeit der Jodlösung als Umlagerungskatalysator beeinflußt.

Die Beurteilung eines Polymerisationsvorganges erfolgte auf Grund von Jodzahlen und Molekulargewichtsbestimmungen, letztere können direkten Aufschluß über die stattgefundenen Veränderungen geben, hängen aber bei kryoskopischen Methoden von der Wahl des Lösungsmittels ab, was insbesondere beim Vergleich der Untersuchungsergebnisse von Normann und Seaton u. Sawyer auffällt.[1]) In Campher wurde das Molekulargewicht meist nur halb so hoch wie in stark assoziierenden Lösungsmitteln gefunden. Die Richtigkeit der niedrigen Molekulargewichte aus Campherlösung wurde vielfach angezweifelt, weil die scheinbaren Molekulargewichte aus stark assoziierenden Lösungsmitteln, mit den erhaltenen niedrigen Jodzahlen in Übereinstimmung standen.[2]) Die weiter oben belegte Abhängigkeit der Jodzahl zerstreut aber gegenwärtig diese Einwände.

Als Erklärungsmöglichkeit für die Entstehung der verschiedenen Typen der β-Reihe wurde die Frage einer labilen Polymerie bzw. hemikolloiden Polymerisation offen gelassen. Diese Möglichkeit ist streng zu unterscheiden von der Bildung stabil polymerer, eukolloider Produkte. Die stabil polymeren Formen unterscheiden sich von β_3-Formen durch mangelnde Rückwandlungsfähigkeit in krystalline Produkte und zeigen entsprechende Molekulargewichte in Campherlösung. In Fällen, da die Rückwandlung der amorphen in krystalline Formen praktisch nicht mehr erzielbar ist, sind Polymere in hoher Konzentration vorhanden, wie die Molekulargewichte in Campherlösung zeigen. In Übereinstimmung mit den Molekular-

[1]) Vgl. K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle", S. 88 u. 85.
[2]) K. H. Bauer, S. 200.

gewichten läßt sich durch die verschiedene Löslichkeit in Petroläther eine Anreicherung der polymeren Säuren einerseits und der β_3-Säure andererseits erzielen, die Molekulargewichte der petrolätherlöslichen Anteile entsprechen dem etwa 1,2-fachen der monomeren Säure.

Bei längerem Erhitzen von Holzölfettsäuren oder Holzöl tritt eine Anhydrid- oder Lactonbildung ein, wie aus dem Anwachsen der Verseifungszahl und Absinken der Säurezahl u. a. von M. Kitt, K. H. Bauer und Herberts, K. H. Bauer und Hugel, Salvay, Marcusson geschlossen wurde.[1]) Verfasser beobachtete nach Erhitzen von β-Säure im CO_2-Strom auf 250° Verseifungszahlen und Säurezahlen, die einem Anhydridgehalt von 10,7 % bei einem Mol.-Gew. 618 und unverändertem Verhältnis der Carboxylgruppen zur Molekulargröße entsprachen.

Die Alkalisalze der polymeren und monomeren amorphen Säuren sind in Alkohol sehr leicht löslich; ohne daß Überschreitung einer Löslichkeitsgrenze bemerkbar würde, bilden sich bei hoher Konzentration viscose, augenscheinlich kolloide Lösungen.

Die Entstehung krystallisierter Formen aus β_3-Typ wird durch Wasser beschleunigt, durch verunreinigende Beimengungen hingegen stark gehemmt, insbesondere durch Polymerisations- bzw. Autoxydationsprodukte. Am auffallendsten ist die Beschleunigung bei der Umwandlung der freien β_3-Säure, die durch Wasserbehandlung zu rascher Krystallisation angeregt wird. Die Umlagerung des β_3-Typus in krystalline Formen wurde am Kalisalz, das weniger oxydabel ist als die freie Säure, der Ausbeute nach verfolgt. Aus einem Kalisalz mit einem aus dem Molekulargewicht berechneten Gehalt von etwa 50 % an Dimolekularen, ließen sich durch geeignete Arbeitsweise etwa 60 % der monomeren Säure in krystallisierte Formen rückumlagern.

Bei Rückwandlung der β_3-Säure bilden sich zunächst Krystalle der β_2-Säure, die sich leicht weiter umlagert. Wasser

[1]) M. Kitt, Chem. Rev. **12**, 243 (1905); Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1469; K. H. Bauer u. Herberts, K. H. Bauer u. Hugel, a. a. O.; Salvay, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 324 (1921); Marcusson, Ztschr. angew. Chem. **38**, 148 (1925); Ubelohde u. v. Schapringer durch K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle", S. 205.

verzögert nur anfangs die thermische Bildung amorpher Säure aus krystallisierten Säuren. Je weniger die β_3-Form mit polymeren Produkten vermischt ist und je mehr sie β_2-Typ enthält, um so rascher erfolgt die Rückwandlung, und zwar sind die Salze auch hier gegen Umwandlung beständiger als die freien Säuren.

Aus allen Untersuchungen ist zu schließen, daß die Polymerisation des β-Eläostearins (und daher auch des gewöhnlichen Holzöles bei höheren Temperaturen) über den β_3-Typ verläuft, der somit eine wesentliche Zwischenstufe der thermischen Polymerisation der Eläostearinsäuren vorstellt. Wie A. Eibner hervorhebt, werden die trocknenden Öle erst im Grenzgebiet der Polymerisation zu Dispersoiden. Der Übergang in den isokolloiden Zustand könnte sich einfach durch die Ausbildung polymerer Phase in kolloider Dispersion vollziehen. Beim β-Eläostearin erfolgt vor der Polymerisation eine Umwandlung in die β_3-Form, die sich zu einem hohen Prozentsatz an dem kolloiden Aufbau des Geles beteiligt. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der Auffassung Eibners, daß das krystalline β-Eläostearin vor der Verfilmung bzw. vor dem Gerinnen in der Hitze in einen amorphen bzw. isokolloiden Zustand übergeht. Daß für solche Umwandlungen keine weitgehende Polymerisation unter Bildung eukolloider Produkte erforderlich ist, geht insbesondere aus Untersuchungen von H. Wolff hervor[1]), der konstatierte, daß sich aus geronnenem Holzöl 80% öliger Produkte extrahieren lassen. Aus dem Vergleich der Bromzahl- und Viscositätskurven bei thermischer Umwandlung des Holzöles schloß H. Wolff, daß dann die Kolloidreaktion verläuft, wenn die chemische Veränderung, auf welche die Bromzahl schließen läßt, schon erfolgt ist. Nach den oben gemachten Ausführungen über die Abhängigkeit der Jodzahlen von Isomerisation kann die Abnahme der Jodzahlen zum Teil auf Umlagerung der α- in β-Form zurückgeführt werden.

Die Verdickung des Öles ist nach Wolff nicht die unmittelbare Folge eines chemischen Vorganges, der vielmehr

[1]) H. Wolff, Farbenztg. 18, 1171 (1913); Ztschr. angew. Chem. 37, 729 (1924); Chem. Umschau 33, 70 (1926); vgl. auch Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 33, 231 (1920); K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle", S. 194—200.

nur die primäre Reaktion ist, die zur Bildung kolloider Produkte führt, welche erst den reinen Kolloidvorgang der Verdickung auslösen. Am auffallendsten sind die von Wolff beobachteten niedrigen Molekulargewichte der Säuren aus den unlöslichen Gelanteilen, die für eine Beteiligung überwiegend monomerer Produkte an den stattfindenden Kolloidreaktionen sprechen.

L. Schumann erhielt durch Erhitzen von 1:1 mit Naphthalin verdünntem Holzöl flüssige Umwandlungsprodukte, die nach Abdestillieren des Verdünnungsmittels gerannen.[1]) Dickflüssige, acetonunlösliche primäre Polymerisationsprodukte mit stark erniedrigter Jodzahl wurden aus erhitztem Holzöl von R. S. Morrell erhalten.[2])

Die kolloiden Verfestigungs- und Polymerisationsvorgänge sind deshalb nicht zu überblicken, weil die in der Literatur mitgeteilten Erfahrungen aus dem Grenzgebiet der kolloiden Erscheinungen an heterogen zusammengesetzten Produkten gesammelt wurden. Die Kenntnis des β_3-Typus der Eläostearinsäure erfüllt nunmehr die Forderung nach einer einheitlichen Ausgangssubstanz für die Erforschung der isokolloiden, thermischen Polymerisationsvorgänge beim Eläostearin. Auch in dieser Richtung sind weitere Untersuchungen im Gange.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial dienten verschiedene Sorten frischer, dunkel und unter Luftausschluß aufbewahrter Hankow-Holzöle, Ernte 1930 und 1931, aus denen Eläostearin gewonnen wurde.

β-Eläostearinsäure

Darstellung von β-Eläostearin. 100 ccm chinesisches Holzöl wurde mit $^1/_2$ ccm einer mit Eisessig auf das Doppelte verdünnten Wijsschen Jodlösung in einem Kolben gemischt, die Luft durch CO_2 verdrängt und der Kolben verschlossen dem Tageslicht ausgesetzt. Nach etwa 2 Stunden wurde der harte Kolbeninhalt mit dem halben Volumen Aceton gut verrührt, einige Zeit kalt gestellt, abfiltriert, mit kaltem

[1]) C. L. Schumann, Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 5 (1916).
[2]) R. S. Morrell, Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 105 (1915).

Aceton weiß gewaschen und (zweckmäßig in CO_2-Atmosphäre) trocken gesaugt. Ausbeute 60%.

Die Darstellung kann auch nach längerer Vorbelichtung in CO_2-Atmosphäre und Vermischen mit einigen Kubikzentimetern einer verdünnten Jodlösung in Eisessig, oder durch Einrühren einer β-Eläostearinimpfprobe erfolgen. Wird S in CS_2 gelöst zur Anreizung verwendet, benötigt die Bildung des β-Triglycerides 1—2 Tage. Ohne Katalysator erfolgt die Krystallisation der β-Form in inerter Atmosphäre nur nach längerer Belichtung, bei Anreizung mit einem Katalysator tritt die Umwandlung auch im Dunkeln ein. Die Reinigung des rohen β-Eläostearins erfolgt durch Umkrystallisation aus Aceton, wobei die z. B. von Marcusson beobachteten Autoxypolymerisationsprodukte abgetrennt werden.[1])

Zur Gewinnung des neutralen K-Salzes wird das umkrystallisierte β-Eläostearin sofort mit alkoholischer KOH verseift. Von der Alkoholkonzentration der angewandten Lauge und der Reinheit des β-Eläostearins hängt es ab, welche Formen neben β-Salz erhalten werden. Wird wasserhaltige Lauge angewendet, entstehen Mischformen von β_1- und β-K-Salzen. Beispiele: Gereinigtes, frisches β-Eläostearin wurde mit alkoholischer Lauge von 88,4 Gew.-% Alkohol verseift; K-Salz, Auslöschungsschiefen zur Längskante etwa 25—39°. Bei Verseifung mit Lauge von 93 oder 94% Alkoholgehalt: Schiefen 24—28°. Rohes β-Eläostearin (nicht umkrystallisiert, α-frei gewaschen) mit 95% alkoholischer Lauge verseift: Schiefen 10–28°.

Darstellung des β-K-Salzes. 10 g des acetonfeuchten Eläostearins werden mit 6 g KOH (in 3 ccm Wasser gelöst) und 400 ccm 95 gewichtsprozent. Alkohol am Rückfluß verseift und das gewaschene Krystallisat am besten in H_2-Atmosphäre umkrystallisiert. Lange Krystallbündel, Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung bei flacher Krystallage 26—29°; Endflächen unklar. Autoxydation bei der Gewinnung verrät sich durch tiefere Auslöschungsschiefen des β-Salzes, aus dem Filtrat lassen sich dann häufig Nadelformen mit Schiefen nahe bei 0° isolieren. Durch Umkrystallisieren kann eine Anreicherung

[1]) J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. **1922**, 543.

des schwer löslichen β-Salzes im ersten Krystallisat erzielt werden, eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation ist nicht erreichbar (Mischungsreihen). Die K-Salze sind im Dunkeln über Schwefelsäure und Ätzkali haltbar, wenn die Luftreste im Vakuumexsiccator durch Wasserstoff ersetzt wurden.

5,967 mg Subst.: 1,619 mg K_2SO_4.

$C_{18}H_{29}O_2K$ (316,5) Ber. K 12,36 Gef. K 12,23.

Die aus dem Kaliumsalz unter schonenden Bedingungen isolierte Säure bildete wieder ein weitgehend unverändertes K-Salz. 0,3 g eines β-K-Salzes (Auslöschungsschiefe zur Längskante im Mittel 27°) wurde in 60 ccm 95 prozent. Alkohol gelöst, in der Kälte nacheinander mit 10 ccm Benzol, 0,5 ccm 2 n-Salzsäure, 60 ccm Wasser versetzt und die abgetrennte mit Wasser gewaschene Benzolschicht mit alkoholischer KOH gegen Phenolphthalein eben alkalisiert. Das aus Alkohol umkrystallisierte K-Salz zeigte parallele Krystallbündel mit Auslöschungsschiefen 25—28°. — β-K-Salz in alkoholischer Lösung wurde mit tiefsiedendem Petroläther, einem Überschuß 2 n-Salzsäure und Wasser versetzt, worauf die Schichten getrennt wurden. Die bei langsamem Eindunsten der Ligroinlösung erhaltenen Säurekrystalle waren sehr unklar und wenig einheitlich. $\measuredangle\beta = 25—30°$, Kantenwinkel 68—70° (110—112°), außerdem einige flach pyramidenförmige Ausbildungen sowie Krystalle mit $\measuredangle\beta$ bei 34°, oder tiefer als 25°, Die abgeschiedenen Säurekrystalle wurden in alkoholischer Lösung mit n/1-alkoholischer KOH neutralisiert, das erhaltene, nicht völlig einheitliche Kalisalz zeigte vorwiegend die β-Salzform mit Schiefen 25—27°, augenscheinlich mit Alterungsformen (Umwandlung nach Richtung β_2) vermischt. — 60 ccm einer kalten 95 prozent. alkoholischen Lösung von 0,3 g K-Salz mittlere Schiefe 26°) wurde mit 10 ccm Benzol versetzt und mit 0,5 ccm 2 n-Salzsäure und 60 ccm Wasser zerlegt. Aus der filtrierten mit 10 ccm Alkohol verdünnten Benzolschicht krystallisierte nach Zusatz von alkoholischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, unverändertes K-Salz.

Säurekrystalle, die auf dem Mikroheiztisch aus der Schmelze gezüchtet wurden, waren klarer entwickelt. Bei sehr langsamem Wachstum traten rhombenförmige Krystalle

mit grauem Polarisationston auf, Kantenwinkel 68° (112°), $\measuredangle\beta$ meist 25—30°. Bei rascher Abkühlung der Schmelze entstand eine polymorphe Modifikation in strahlenförmig angeordneten Balken mit lebhaft grünen und roten Polarisationstönen, Schiefe zur Längsrichtung 26—27°. Nach längerem Schmelzen der β-Formen wird Umwandlung in Richtung nach β_2 erkennbar (vgl. β_2-Säure). Durch Autoxydation erfährt die β-Säure außerordentlich rasche Umlagerung und liefert dann das β_2-Kaliumsalz.

Reines β-Eläostearin wurde 5 Tage offen an der Luft gealtert, nach Verseifung mit alkoholischer KOH krystallisierte ein K-Salz der Schiefe 21—27°. Wurde β-Eläostearin 12 Tage gealtert, war das Produkt stark anoxydiert und leicht klebrig. Nach Verseifung mit alkoholischer KOH krystallisierten aus der tiefbraunen Lösung Aggregate von Spießen mit Auslöschungsschiefen 10—20°. Aus dem Filtrat wurde eine zweite und dritte Krystallisation erzielt, in letzterer fanden sich bereits größere Mengen typischer Nadelformen vom β_2-Typ. (Längere Alterung vgl. β_2-Typ.)

In derselben Richtung erfolgen Umwandlungen bei der autoxydativen Alterung der Salze und zwar außerordentlich rasch beim Aluminiumsalz, langsam bei den Alkalisalzen. Durch eine Lösung von β-Kaliumsalz in 95 prozent. Alkohol wurde reine Luft geblasen, nach $1^1/_2$ Tagen betrug die Auslöschungsschiefe der Krystalle 7—19°, nach Rekrystallisieren 15—18°.[1]) Die weitere Alterung durch Lufteinblasen verlief besonders im Dunkeln sehr langsam.

β_1-Eläostearinsäure

Charakteristisch für diesen Typ sind die in Fig. 1 schematisch dargestellten flachen Tafeln des neutralen Kaliumsalzes. Die Auslöschungsrichtungen zu den betreffenden Kanten sind: $\measuredangle\alpha = \measuredangle\gamma = 39°$, $\measuredangle\beta = \measuredangle\delta = 0°$. Das neutrale K-Salz ist durch Umlagerung unter Wassereinfluß aus den übrigen Salzen zu erhalten, die zu diesem Zwecke aus etwa 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert werden. Als Zwischen-

[1]) Die optische Einheitlichkeit der Krystallisate hängt vom Verlauf der Krystallisation ab und wird bestimmt durch die verschiedene Löslichkeit der Formen und deren Mischbarkeit in festem Zustand.

formen treten um so besser ausgebildete Krystalle auf, je weiter die Umwandlung vorgeschritten ist. Die Umlagerung verläuft anfangs rasch, zur Beendigung ist längeres Erwärmen der wasserhaltigen Lösung nötig. Das Ende des Vorganges ist daran zu erkennen, daß nur mehr Krystalle mit Schiefen $\measuredangle\alpha = 39^0$, $\measuredangle\beta = 0^0$ auskrystallisieren.

Die Umwandlung von β-K-Salz nach β_1-Salz setzt nach geringem Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung ein, es entstehen spindelförmige oder schiffchenförmige Elemente nahezu senkrechter Auslöschung zur Längsachse, die häufig nach Zusammenlagern der Spitzen, oder nach Überkreuzung verwachsen und so die Ausbildung neuer Formen, insbesondere dreieckiger Tafeln (mit senkrechter Auslöschung zu einer Kante) vermitteln. Es wurden im Umwandlungsbereich spitzwinklige Rhombenformen mit Kantenwinkeln von 30° aufwärts und senkrechter Auslöschung zu einer Kante beobachtet, die zur Form *F*, Fig. 1, überleiten. Die klare Krystallausbildung ist nur dem orientierenden Wassereinfluß zuzuschreiben, nach Verdünnung mit Aceton oder Alkohol krystallisieren wirre Verwachsungen von Krystallplatten. Bei weiterer Wassereinwirkung treten in Erscheinung: rhombenförmige Krystalltafeln, Kantenwinkel 51° (129°), Fig. 2 *A* und *B* (1. und 2. Art), $\measuredangle\alpha = 51^0$, $\measuredangle\beta = 11—12^0$, ferner die Formen des reinen β_1-K-Salzes (Fig. 1) und Übergangsformen mit Werten für $\measuredangle\beta$ von 12—0°. Die weitere Umwandlung unter Abnahme der Auslöschungsschiefe $\measuredangle\beta$ von 12° bis auf 0°, vollzieht sich bei äußerlich gleicher Krystallausbildung der β_1-Formen. Mischungsreihe, vgl. Allgemeiner Teil.)

Ein anderer Verlauf wurde bei der Umwandlung aus Mischungen $\beta—\beta_2$-K-Salz oder aus β_2-K-Salz beobachtet. Ein gealtertes β-K-Salz von mittlerer Auslöschungsschiefe 20° bildet beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol anfangs feine, später breite spindelförmige Krystalle (Kantenwinkel 13—40°), senkrechte Auslöschung in Richtung der Längsachse. Bei weiterer Umwandlung entstehen an einem oder beiden Enden abgestumpfte Schiffchenformen senkrechter Auslöschung, die zur β_1-Form *E* (Fig. 1) überleiten, neben welcher dann die üblichen Entwicklungsformen des K-Salzes auftreten. Bei der durch Wassereinfluß bewirkten Umwandlung von β_2- nach β_1-Typ

ließ sich nicht die für die Umwandlung $\beta \rightarrow \beta_1$ charakteristische Mischungsreihe mit den kontinuierlich abnehmenden Auslöschungsschiefen feststellen, es kann also angenommen werden, daß sich das β_2-K-Salz unter Wassereinfluß direkt in den β_1-Typ umwandeln kann, ohne daß die Umwandlung über den β-Typ verlaufen müßte. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß zwischen allen drei krystallisierten Typen Mischungen und Gleichgewichtszustände bestehen.

4,209 mg K-Salz, 1,156 mg K_2SO_4.

$C_{18}H_{29}O_2K$ (316,5) Ber. K 12,36 Gef. K 12,33.

Auf dem Wege über die freie Säure ließ sich unverändertes K-Salz wieder gewinnen, wenn, wie unter β-Säure beschrieben, die freie Säure sogleich in benzolischer Lösung abgeschieden wurde. Durch Zerlegen des β_1-K-Salzes in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 2 n-Salzsäure, werden meist Säurekrystalle mit Schiefen $\measuredangle \beta = 0—10^0$ erhalten, daneben entstehen viele Formen mit $\measuredangle \beta$ bis etwa 25^0.[1])

Die Ausbildungsform des β_1-K-Salzes hängt von den Krystallisationsbedingungen ab. Aus Wasser entstehen kurze flache Tafeln, aus wäßrig-alkoholischer Lösung krystallisiert meist die Form *B*, die aus 95 prozent. Alkohol in Form langgestreckter, schmaler Spieße wächst. In alkoholischer Lösung erfährt die β_1-Form eine Umwandlung in den β-Typ; die fortschreitende Umlagerung äußert sich in der Abnahme der Auslöschungsschiefe zur Längskante der schmalen Krystallspieße von 39^0 auf 28^0. Diese Umlagerung setzt auch beim Kochen bzw. Umkrystallisieren in H_2-Atmosphäre ein, ist also nicht nur Folge von Autoxydation, vielmehr Äußerung einer Gleichgewichtseinstellung. β_1-K-Salz wurde in H_2-Atmosphäre aus 95 prozent. Alkohol zweimal umkrystallisiert, gewaschen und getrocknet, worauf an dem Krystallisat die Schiefen zur Längsrichtung bestimmt wurden: 39, 39, 38, 37, 35, 32, 30, 28^0. Bei Luftzutritt sank die Schiefe nach einmaligem Umkrystallisieren aus 95 prozent. Alkohol von 39^0 auf 35^0, nach dreimaligem Umkrystallisieren auf 23—28^0, nach 4tägiger

[1]) Auffallend ist eine anfängliche geringe Krystallisation mit spitzen Kantenwinkeln (von etwa 45^0 aufwärts), die durch Beimengung von saurem Salz verursacht sein kann.

Alterung hatte sich das K-Salz weitgehend in β_2-Typ umgelagert. Bei autoxydativer oder thermischer Alterung des trockenen K-Salzes verlaufen Änderungen im Krystallbau (Umwandlungspseudomorphosen), die zu einer Abnahme der Auslöschungsschiefe ($\measuredangle \alpha$) bis auf etwa 28° führen. Aus autoxydativ gealterten K-Salzen entstehen beim Umkrystallisieren dem β_2-Typ nahestehende Krystallisate. Oxydative Alterung in alkalischer, konzentriert wäßriger Lösung äußert sich durch Auflösen der Krystalltafeln in langgestreckte, spitzwinklige Krystalle, aus denen sich bei neuerlichem Wasserzusatz β_1-Formen rückbilden. Die thermische Alterung wurde an einzelnen β_1-Krystallen auf dem Mikroheiztisch bei 120° verfolgt.

Heizdauer		0	20′	90′	150′	210′
Schiefenänderung ($\measuredangle \alpha$) .	I	39°	36°	30°	27°	25°
	II	39°	—	—	34°	30°

Nach längerem Heizen verlieren die Krystalle die Doppelbrechung, bei höheren Temperaturen erfolgt Umwandlung in den β_3-Typ.

[Saures β_1-K-Salz (vgl. Allgem. Teil)]

3,623 mg Subst.: 0,528 mg K_2SO_4.

$(C_{18}H_{29}O_2K).(C_{18}H_{30}O_2)$ Ber. K 6,57 Gef. K 6,54

β_2-Eläostearinsäure

Das neutrale K-Salz krystallisiert in flachen feinen Nadeln, die oft haarförmig geschwungen und verdreht sind. Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung 0°, Endflächen undefinierbar, sehr spitze Kantenwinkel. Das K-Salz kann aus stark autoxydativ gealterten, krystallisierten Typen gewonnen werden.

10 g β-Eläostearin wurden in 1—2 mm hoher Schicht durch 14 Tage der Alterung im Dunkeln überlassen. Durch 4stündiges Extrahieren mit heißem Aceton wurde das Reaktionsprodukt in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil getrennt. Der Gelanteil verseifte sich mit alkoholischer KOH unter lebhafter Sauerstoffentwicklung und Wärmebildung. Nach Beendigung der Verseifung (Kochen am Rückflußkühler) schied sich nach Einengen der tiefbraunen Lösung ein Krystallisat ab, das nach Umkrystallisieren aus 95 prozent. Alkohol als Filz feiner Nadeln mit senkrechter Auslöschung zur Längs-

richtung krystallisierte. Aus dem mit Aceton extrahierten Anteil ließen sich nach Verseifen 1,7 g Krystalle eines K-Salzes erhalten, deren Auslöschungsschiefe zur Längskante nach Umkrystallisieren aus Alkohol 18—22° betrug.

10 g β-Eläostearin wurden in dünner Schicht unter der Quecksilberdampflampe 7 Stunden bestrahlt. Nach 8 tägigem Stehen im diffusen Tageslicht wurde das Produkt wie oben aufgearbeitet. Aus dem acetonunlöslichen Gelanteil war nach Verseifung nur eine geringe amorphe Abscheidung von K-Salz zu erzielen. Der Acetonextrakt lieferte 0,75 g β_2-Salz.

5 g β-Eläostearin, mit 4% Hydrochinon als Antioxydans in 20 ccm Benzol gelöst, wurde in einem mit Watte verspundeten Kölbchen belichtet und das Benzol von Zeit zu Zeit ergänzt. Nach 2 Monaten hatte das Produkt weder Löslichkeit noch Krystallisationsvermögen verloren. Mit alkoholischer Kalilauge wurde ein nicht völlig einheitliches β_2-K-Salz gewonnen.

Die autoxydativ angeregte Umwandlung aus β_1- oder β-K-Salzen braucht je nach den Bedingungen einige Tage bis mehrere Monate. Aus gealtertem β-Eläostearin gewonnenes K-Salz stand einen Monat im luftgefüllten Exsiccator und lieferte nach Umkrystallisieren aus Alkohol ein einheitliches β_2-Salz. Das Auftreten eines feinen haarförmigen Nadelfilzes allein ist nicht charakteristisch für eine vollständige Umwandlung in den β_2-Typ, da K-Salze höherer Auslöschungsschiefe durch Anwesenheit größerer Mengen von β_2-Form häufig zur Ausbildung ähnlicher Nadeln angeregt werden, die sich aber durch die Lage des Auslöschungskreuzes unterscheiden.

4,733 mg Subst.: 1,293 mg K_2SO_4.

$C_{18}H_{29}O_2K$ (316,5) Ber. K 12,36 Gef. K 12,26

Die β_2-Säurekrystalle sind nach Fig. 3 gekennzeichnet durch $\sphericalangle\beta = \sphericalangle\gamma = 34°$. β_2-K-Salz wurde in 95 prozent. Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure zerlegt. Aus dem Filtrat bilden sich am Objektträger Säurekrystalle mit symmetrischer und solche mit unsymmetrischer Auslöschung ($\sphericalangle\beta = 34—50°$). Wurde aus der erwähnten alkoholischen Säurelösung rasch das K-Salz gewonnen, so entstanden Umwandlungsformen $\beta—\beta_2$. In der angesäuerten alkoholischen Lösung erfuhr also die β_2-Säure teilweise Umlagerung.

Bei autoxydativer Alterung auskrystallisierter β-Säuren bilden sich neben Autoxypolymerisaten typische dreieckige β_2-Säurekrystalle. Nach 10stündiger Alterung an der Luft lieferten Säuren (aus β_1-K-Salz) mit alkoholischer KOH ein nach mehrmaligem Umkrystallisieren reines β_2-K-Salz. Wurde hingegen die gealterte Säure durch Umkrystallisieren aus Petroläther (Siedepunkt bis 40°) gereinigt, wobei ein reichlicher Rückstand unlöslich blieb, lieferte sie, aus Alkohol oder Benzol rasch unter dem Deckgläschen umkrystallisiert, rhombenförmige Krystalle der Schiefe $\measuredangle\beta = 0°$ bis etwa 25°. Aus der alkoholischen Lösung der gereinigten Säure wurde eine Mischung von β_1- und β-K-Salz erhalten (Schiefen 26—32°), dagegen war kein β_2-K-Salz aufzufinden. Bei der autoxydativen Alterung beteiligt sich also der β_2-Säuretyp an der Autoxydationsreaktion und findet sich im unlöslichen Gelanteil.

Durch thermische Umlagerung aus β-Säuregemischen entsteht β_2-Säure. Nach etwa 2stündigem Schmelzen bei 75 bis 78° traten schon β_2-Krystalle auf. Die bei frischer Säure aus β_1-Salz in langen Strahlen krystallisierte, polymorphe Modifikation änderte die Schiefe von 27 auf 20°, die Krystallstäbchen wurden hierbei kürzer. Nach Stehen über Nacht war bei neuerlichem Schmelzen eine Rückwandlung festzustellen, die β_2-Formen bildeten sich aber nach längerem Erhitzen wieder. Aus den zahlreichen Variationen der Schiefen ($\measuredangle\beta$) bei gleichem äußeren Krystallbau, ist auf feste Mischungsreihen der β-Säuren zu schließen. Die Umwandlung von β-Säuregemischen in β_2-Säure erfolgt rasch bei höheren Temperaturen. Nach 3stündigem Erhitzen auf 100° oder 5 Minuten auf 250° wird die Hauptmenge der Säure umgelagert. Die vakuumtrockene Säure aus β_1-K-Salz[1]) (Schmp. 71,0°) wurde mit CO_2 eingeschmolzen auf 100° geheizt. Nach 1 Stunde: Schmp. 70,0°; die Probe zeigte sich wenig verändert. Nach 3 Stunden: Schmp. 69,5°; die Probe zeigte beim Umkrystallisieren meist sechseckige Tafeln mit symmetrischer Lage des Auslöschungskreuzes, neben wenig unveränderten Säureformen, und lieferte ein nicht völlig einheitliches β_2-K-Salz. Die gleiche Ausgangssäure vom Schmelzpunkt 71° wurde 5 Minuten mit CO_2 eingeschmolzen auf 250°

[1]) Die Säure lieferte eine K-Salzmischung β_1—β.

geheizt und lieferte ein einheitliches β_2-K-Salz. Über 150° ist die Säure im CO_2-Strom merklich flüchtig, bei höheren Temperaturen enthält das Destillat mit zunehmender Erhitzungsdauer wachsende Mengen der öligen β_3-Säure. Bei der Rückwandlung aus β_3-Säure bilden sich flache Pyramiden oder Pyramidenstumpfe und flache langgestreckte, oder dreieckige Tafeln.

β-Eläostearinsäuregemisch wurde im CO_2-Strom auf 240° erhitzt. Die hierbei absublimierenden Eläostearinsäuredämpfe wurden in mit Watte beschickten Vorlagen kondensiert und die Säure aus den Vorlagen mit Petroläther extrahiert. Nach 1 Stunde wurde ein festes Sublimat vom Schmp. 62° erhalten (mit Petroläther gewaschen: Schmp. 69°). Nach Abdampfen der Ligroinlösung resultierte ein dünnes Öl, das rasch zu krystallisieren begann und zu einer von wenig Öl durchsetzten Krystallmasse erstarrte; nach mehrstündigem Stehen im Licht war die Substanz nahezu restlos krystallisiert.[1]) Nach insgesamt 2stündigem Heizen sublimierte während $1^1/_2$ Stunden ein Öl über, das sofort zu krystallisieren begann. Nach Zusatz von Petroläther (Siedepunkt bis 40°) und Abkühlen wurde von der abgeschiedenen β_2-Säure abfiltriert, während die leicht lösliche β_3-Säure nach Abdampfen im CO_2-Strom als klares dünnes Öl resultierte, das bald wieder β_2-Krystalle abschied. Die auf diese Weise aus der öligen Säure durch Rückwandlung gebildeten Krystallisate zeigten nach Waschen mit Petroläther Schmelzpunkte 68,5, 68,8 und 68,5°. Aus Benzol rasch umkrystallisiert, mit Ligroin reichlich gewaschen, Schmp. 68,5°. Die Krystallisate lieferten aus 95 prozent. alkoholischer Lösung nadelförmiges β_2-K-Salz, Schiefen bei 0°. Standen die Säurekrystallisate einige Zeit in CO_2-Atmosphäre, waren sowohl an den Formen der Säurekrystalle, als auch am zugehörigen K-Salz Umlagerungen in Richtung nach β-Typ erkennbar. Die reine Säure vom Schmp. 68,5° liefert nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol den Schmp. 70,5°.

Die Rückwandlung des K-Salzes durch Wassereinfluß in Richtung nach β_1 wird durch Anwesenheit von Autoxydationsprodukten verzögert. Bei Wassereinwirkung bilden sich

[1]) Umwandlungen $\beta_3 \rightarrow \beta_2$-Typ, vgl. β_3-Säure.

flache, spindelförmige Krystalle aus, die sich in β_1-Salz umlagern (vgl. β_1-Typ).

Na-Salze

Aus verdünnten alkoholischen oder wäßrigen Lösungen der K-Salze lassen sich durch Fällung mit NaOH oder NaCl die den K-Salztypen entsprechenden Na-Salze gewinnen.

Krystallisationsbeeinflussung von K-Salzen durch NaCl: 0,9 g β_1-K-Salz wurde in 15 ccm 95 prozent. Alkohol gelöst mit 0,5 ccm wäßriger, 1,28 prozent. NaCl-Lösung versetzt (3,4% des K-Gehaltes). Bei der Krystallisation entstand ein Filz feiner nadelförmiger β_1-Krystalle, senkrechter Auslöschung zur Längsrichtung. Nach Wasserzugabe wuchsen die Krystalle in die Breite, es entstanden langgestreckte prismatische Tafeln Fig. 1, *D*, später auch die übrigen β_1-K-Salzformen. Durch Anregung mit Spuren NaCl lassen sich auch in wäßriger Lösung des β_1-K-Salzes vorübergehend feine Nadelformen erzielen, die sehr rasch in die Breite wachsen und die oben erwähnten Formen bilden. In diesen Fällen treten auch noch andere rechteckige Ausbildungsflächen auf, die durch eine um 40° gedrehte Lage der Auslöschungsrichtung auffallen. Es ergibt sich hier eine Analogie mit dem β_1-Na-Salz, dessen Nadeln Krystallagen von 0° und etwa 45° zeigen. — 2 g β_1-K-Salz wurde in alkoholischer Lösung mit 0,8 ccm 1,28 prozent. NaCl-Lösung versetzt (2,6% des K-Gehaltes) und nach Einengen der Lösung im Vakuum die sich jeweils abscheidenden ersten Krystallisate abfiltriert. Nach 5 maliger fraktionierter Trennung wurde aus der Mutterlauge nur wieder ein stark Na-haltiger Salzrest gewonnen. Eine Trennung des viel schwerer löslichen Na-Salzes vom K-Salz gelingt also nicht, woraus auf Mischungsreihen zwischen K- und Na-Salz geschlossen werden kann.

Die Konstanz der Säuretypen in verschiedenen Salzen

Aus krystallisierten Alkalisalztypen wurden Aluminium- und Silbersalze hergestellt, aus denen sich wieder die Ausgangstypen als K-Salze gewinnen ließen. Die uneinheitlich zusammengesetzten Al-Salze sind gegen Autoxydation und Erhitzen äußerst empfindlich. Die Al- und Ag-Salze des β_2-Typus unterscheiden sich von denen des β- und β_1-Typus; das β_2-Al-Salz zeigt große Neigung zur Bildung unlöslicher (poly-

merer) Formen, das Ag-Salz bildet eine schleimige Fällung, die erst bei Umwandlung in Richtung β, β_1 anisotrop wird.[1])

Al-Salze. 0,3 g β_1-K-Salz wurde in 50 ccm 96 prozent. Alkohol mit 0,3 ccm n/1 alkoholischer KOH und mit 2,0 ccm einer n/1 (mit alkoholischer KOH abgestumpften) alkoholischen Lösung von krystallisiertem $AlCl_3$ versetzt, filtriert, gewaschen und kurz im Vakuumexsiccator getrocknet. Die erhaltene rohe Al-Salzfällung wurde mit 5 ccm Benzol kalt digeriert, filtriert und die Lösung mit alkoholischer KOH alkalisiert. Nach Umkrystallisieren des K-Salzes aus 96prozent. Alkohol wurde ein nahezu reines β_1-K-Salz erhalten. Wird das Al-Salz nicht in der Kälte, sondern durch Auskochen gelöst, resultiert β_2-K-Salz. In ähnlicher Weise ließ sich aus β_2-K- oder Na-Salzen auf dem Wege über Al-Salze wieder das β_2-K-Salz gewinnen.

Ag-Salze. β_1-K-Salz wurde in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat gefällt, filtriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet.

3,459 mg Subst.: 0,972 mg Ag.

$C_{18}H_{29}O_2Ag$ (385,2) Ber. Ag 28,00 Gef. Ag 28,10

Das Ag-Salz wurde in alkoholischer Suspension mit alkoholischer KOH in der Wärme zerlegt. Aus dem Filtrat krystallisierte reines β_1-K-Salz. In analoger Weise wurden ausgehend von β- und β_2-K-Salzen über die Ag-Salze die K-Salztypen zurückerhalten, ebenso aus β- und β_1-Na-Salzen.

Für die Leitfähigkeits- und Löslichkeitsbestimmungen wurden alle angewandten Kaliumsalze weitgehend gereinigt. Die wiederholte Umkrystallisation, Filtration und Trocknung wurde in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde stets der gleiche 94,6 Gewichtsprozent. Alkohol verwendet. Die Leitfähigkeit wurde für jeden Typ an mehreren Präparaten bestimmt, die völlig unabhängig voneinander dargestellt worden waren. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten im Wasserstoffstrom, da sonst erfahrungsgemäß schwere Abweichungen zufolge Umlagerung (Alterung) auftraten. Die Ergebnisse sind in den Tab. I und II zusammengefaßt.

Die Entstehung von Autoxydationsprodukten erhöht die Löslichkeit der Salztypen. Nach der Löslichkeitszunahme zu

[1]) Schleimige Fällungen z. B. aus Ag-Salz wurden durch wiederholtes Zentrifugieren aus alkoholischer Suspension gereinigt.

schließen, ist die Autoxydationsgeschwindigkeit beim β_2-K-Salz am größten. Von β_1- und β_2-K-Salzen wurde parallel, unter gleichartigem Rühren, zunächst im Wasserstoffstrom die Löslichkeit bestimmt. Hierauf wurde der Wasserstoff durch reine Luft verdrängt und weiter gerührt.

Löslichkeit (g in 100 g Lösung) nach erfolgter Alterung, bei 20° C:

	0 Std.	1/2 Std.	4 Stdn.
β_1-K-Salz (zugehörige Auslöschungsschiefe)	0,33 g (35°)	0,36 g (etwa 35°)	0,45 g (etwa 27°)
β_2-K-Salz (zugehörige Schiefe)	0,54 g (0°)	0,57 g (0°)	0,77 g (0°)

β_3-Eläostearinsäure

Die freie Säure, Salze und das Triglycerid sind durch mangelndes Krystallisationsvermögen gekennzeichnete, amorphe Substanzen, die einerseits zu Polymerisationsreaktionen, andererseits zu Umlagerungen in krystallisierte Typen neigen. Die β_3-Säure ist in der Kälte mischbar mit tiefsiedendem Petroläther (Unterschied von den wenig löslichen, krystallisierten β-Säuren), das β_3-K-Salz ist zerfließlich in Wasser und äußerst leicht löslich in warmem absolutem Alkohol. Mit Aceton läßt sich das Na-Salz aus alkoholischer Lösung weitgehend als Gallerte ausfällen.

1. Bildung durch thermische Umlagerung. 7,2 g Säure aus β_1-K-Salz wurden in CO_2-Atmosphäre 4 3/4 Stunden auf 250° erhitzt. Das Produkt blieb beim Abkühlen dauernd zähflüssig. Hierauf wurde im lebhaften CO_2-Strom während 1 1/2 Stunden bei 250° sublimiert und die Säurenebel durch Watte in der Vorlage zurückgehalten. Der Petrolätherextrakt des Sublimats schied nach Abdampfen im CO_2-Strom Säurekrystalle aus, die abgetrennt wurden. Aus dem über Nacht unter CO_2 gestandenen Filtrat krystallisierte beim Abkühlen der Petrolätherlösung neuerlich etwas Säure, die ein K-Salz, Schiefe 0—5° bildete. Aus dem Filtrat wurde β_3-Säure als ein gelbliches Öl erhalten, das sich weder beim Abkühlen allein, noch in Ligroinlösung trübte oder Krystalle abschied.

4,166 mg Subst. in 66,123 mg Campher; $\Delta = 9{,}0°$.

$C_{18}H_{30}O_2$ (278) Gef. 280

0,8700 g Subst.: 29,3 ccm n/10-KOH. Gef. 297.

Das im Vakuum durch Abdampfen der Lösung erhaltene K-Salz der β_3-Säure war ein amorpher, glasiger Rückstand. Die alkoholische K-Salzlösung wird am Objektträger vom Rande des Deckgläschens aus zufolge Umlagerung anisotrop (vgl. Fig. 9). Die freie β_3-Säure mit etwas Wasser unter dem Deckgläschen verrieben, zeigt nach einiger Zeit die stattfindende Umlagerung durch Ausbildung einer Menge pyramidenförmiger Kryställchen von β_2-Säure.

Die Umlagerung bei 150°. In einer Anzahl Proberöhrchen wurden je 1,0 g β-Säure (aus β-K-Salz) auf 150° im CO_2-Strom erhitzt, und die fortschreitende Umwandlung in β_3-Säure, an Hand der schwer löslichen krystallisierten Na-Salze verfolgt, die unter konstanten Bedingungen aus alkoholischer Lösung erhalten wurden. Die auftretenden β_2—β_3-Salzmischungen beeinflussen die Resultate.

Erhitzungsdauer	0	30′	90′	330′	495′
% Ausbeute an schwerlöslichem Na-Salz	99	98	92	74,1	50,9

Es folgt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Menge der gebildeten β_3-Säure wächst. Nach $8^1/_4$ stündigem Erhitzen waren mit Aceton aus dem eingeengten Filtrat 40% (β_3-)Na-Salz in Form einer leicht in absolutem Alkohol löslichen Gallerte auszufällen. — Aus den alkoholischen Filtraten der schwer löslichen, größtenteils anisotropen Na-Salz-Abscheidungen schied sich beim offenen Stehen fein krystallisiertes Na-Salz ab.

Umlagerung von K-Salz. β_1-Salz wurde im Vakuum eingeschmolzen 3 Stunden auf 210° erhitzt. Die Krystalle hatten zum größten Teile die Doppelbrechung verloren und die Eigenschaften des β_3-K-Salzes angenommen.

2. Isotrope Mischungen von β_2- und β_3-Alkalisalzen. Die nach mehrstündigem Stehen der β_3-Säure unter CO_2 einsetzende Umlagerung in β_2-Typ, äußert sich sowohl durch Krystallbildung in der Säure, als auch durch Auftreten alkoholschwerlöslicher, anfangs isotroper Gallerten des K-Salzes (Mischungen von β_2- und β_3-Salz), die sich an der feuchten Luft rapid in das anisotrope K-Salz verwandeln.

1 g krystallisierte β-Eläostearinsäure wurde mit 3 ccm Benzol in einem mit CO_2 gefüllten Bombenrohr $7^1/_2$ Stunden

Fig. 4. β_1-K-Salz aus Wasser, 400 ×

Fig. 5. Aus Alkohol, 200 ×

Fig. 6. β-K-Salz, 200 ×

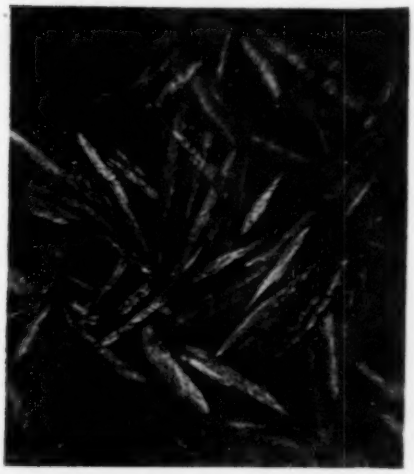


Fig. 7. Zwischenform β–β_2-K-Salz, 200 ×

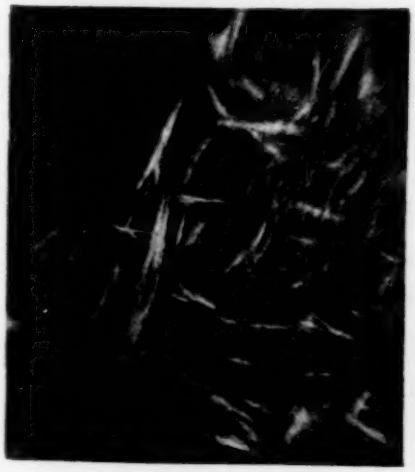


Fig. 8. β_2-K-Salz, 200 ×

Fig. 9. Rückwandlung $\beta_3 \rightarrow \beta_2$-K-Salz, Polarisiertes Licht 200 ×

auf 225° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde mit Petroläther versetzt, gekühlt und von der geringen Menge abgeschiedenen Öles getrennt. Der Petrolätherauszug schied beim Abkühlen nichts weiter ab und lieferte ölige β_3-Säure, die nach mehrstündigem Stehen zu einer salbenartigen Krystallmasse erstarrte (β_2-Säurekrystalle, Schmp. 69°). Die Masse wurde mit n/1-alkoholischer NaOH in der Wärme neutralisiert und erstarrte beim Abkühlen zu einer teils isotropen, teils anisotropen Abscheidung. Das unter Wasserausschluß filtrierte Na-Salz war in Alkohol sehr schwer löslich, nach Eindampfen gelatinierte die Lösung wieder. Im eingeengten Filtrat der ersten Abscheidung befand sich neben äußerst leicht löslichem β_3-Na-Salz ein Rest β_2-Salz, das sich als gallertige Fällung abschied. Diese isotropen Salzgemische lösen sich in heißem Wasser klar, die Lösungen trüben sich aber sofort und scheiden schließlich feine Krystallflocken aus.

3. Begleitreaktionen der thermischen Umlagerung. β-Eläostearin wurde durch $^1/_2$stündiges Erhitzen unter CO_2 auf 270° zum Gerinnen gebracht. Die harte Gallerte wurde auf kleine Stückchen zerrieben und mit heißem Aceton extrahiert. Aus dem Rückstand war nach Verseifung kein alkoholschwerlösliches K-Salz erhältlich. Ein Teil der freigesetzten Säuren wurde in petrolätherlösliche und unlösliche Anteile zerlegt. Die verdünnten Petrolätherlösungen wurden zur Abscheidung unlöslicher Anteile gekühlt und das ausgeschiedene Öl mit Petroläther gewaschen, wodurch eine Trennung in 1,50 g unlösliche und 2,65 g lösliche Säureanteile bewirkt wurde.

Molekulargewichte: a) der löslichen, b) der unlöslichen Säuren:

3,530 mg Subst.: a) in 27,905 mg Campher, $\Delta = 13{,}5°$. — 2,712 mg Subst.: b) in 30,767 mg Campher, $\Delta = 7{,}5°$.

$C_{18}H_{30}O_2$ (278) Gef. a) 375 b) 470.

Bei Aufbewahrung der Säuren a) bilden sich zunehmende Mengen petrolätherunlösliche Anteile.

10 g β-Säure wurden $6^1/_2$ Stunden in CO_2 auf 250° erhitzt und hierbei während etwa 4 Stunden im wechselnd starken CO_2-Strom Säure absublimiert. Der Rückstand betrug 76,5% und bildete ein bei gewöhnlicher Temperatur steifes, fadenziehendes Öl.

2,679 mg Subst. in 25,870 mg Campher, $\Delta = 6{,}7°$. — 4,0585 g Subst. neutralisiert: 12,70 ccm, verseift: 14,30 ccm n/1-KOH.

Mol.-Gew. 618 (= 2,22 Mol. $C_{18}H_{30}O_2$)
Anhydridgehalt 10,7% $(C_{18}H_{29}O)_2O$ [1])

Das aus der Verseifungszahl unter Voraussetzung einer einbasischen Säure errechnete Mol.-Gew. 283,5 zeigt, daß das Verhältnis der COOH-Gruppen zur Molekulargröße unverändert geblieben ist.

Durch 2 stündiges Erhitzen auf 230° umgelagerte β-Säure wurde mit Petroläther von krystallisierten und höher molekularen Säuren wiederholt getrennt.

2,363 mg Subst. in 25,151 mg Campher, $\Delta = 11{,}2°$.

Gef. 335,6 1,2 Mol. $C_{18}H_{30}O_2$

Die ölige Säure scheidet in Berührung mit Wasser, besonders rasch nach Kochen oder kurzem Ultraviolett-Bestrahlen, β_2-Säure ab.

4. Rückläufige Umlagerung in krystallisierte Formen. 7 g β-Säure (aus β-K-Salz) wurde in Verdünnung mit der doppelten Menge Paraffin in CO_2 $1\frac{1}{4}$ Stunden auf 230° erhitzt. Nach Auflösen in Äther und Neutralisieren wurde mit Wasser ausgeschüttelt, der Salzauszug vom Paraffin durch Waschen befreit und mit Säure zerlegt. Die aus Petrolätherlösung gereinigte, typische β_3-Säure wurde in alkoholischer Lösung mit KOH neutralisiert und zur Beschleunigung der Rückwandlung im offenen Becherglas unter CO_2-Aufleiten von oben mit der Quarzlampe bestrahlt. Bei Einhaltung einer optimalen Belichtungszeit von nur wenigen Minuten, ließ sich aus frisch alkalisierten Lösungen neben K_2CO_3 ein geringer Anteil als anisotropes, saures K-Salz abscheiden, das abfiltriert wurde. Es erwies sich als zweckmäßig, die Säure nach jedem Versuch neu abzuscheiden und aus Petroläther zu reinigen, wodurch eine Anreicherung umlagerungshemmender Autoxypolymerisationsprodukte vermieden wurde. Das nach öfterer Wiederholung des Vorganges gewonnene, rohe saure K-Salz lieferte ein reines β_2-K-Salz bzw. krystallisierte β-Säuren.

Durch thermische Umlagerung bei 270° gewonnene β_3-Säure, die von polymeren Produkten aus Petrolätherlösung soweit als

[1]) Unter der Voraussetzung, daß die Differenz zwischen Säurezahl und Verseifungszahl nur auf die Anhydridbildung zurückzuführen wäre.

möglich befreit war, zeigte ein Mol.-Gew. 375 (also dem Gewicht nach etwa zur Hälfte Monomere und Dimere). 0,329 g der Säure wurden in alkoholischer Lösung alkalisiert und durch 20 malige Wiederholung des oben beschriebenen Rückwandlungs- und Reinigungsvorganges ein rohes, saures K-Salz gewonnen, das nach Zerlegen 0,100 g Säure lieferte. Rückwandlungsausbeute 30 % der Ausgangssubstanz oder ungefähr 60 % der vorhandenen monomeren Säure.

Die Umwandlung krystallisierter Säure in β_3-Typ wird durch Wasser-Anwesenheit bei kurzem Erhitzen stark gehemmt, bei langem Erhitzen erfolgt Umlagerung und Polymerisation. 4 g β-Säure wurden, mit 1 ccm Wasser unter CO_2 in einer Glasbombe eingeschmolzen $1^1/_2$ Stunden auf 220° erhitzt. Die Säure erwies sich als sehr wenig verändert (Schmp. 70°)[1], 0,5 g Säure wurde unter den gleichen Bedingungen mit 1 ccm Wasser 11 Stunden erhitzt. Aus dem öligen Reaktionsprodukt wurde nach Abtrennung der petrolätherunlöslichen Anteile dünnflüssige β_3-Säure gewonnen.

Jodzahlen der isomeren Eläostearinsäuren. Die Eläostearinsäuren liefern nur dann vergleichbare Jodzahlen, wenn völlig gleichartige Bedingungen bestehen. Um einen Vergleich der Reaktionsfähigkeit von isomeren Eläostearinsäuren zu ermöglichen, wurde von deren reinen K-Salzen ausgegangen, da die freien Säuren ihrer außerordentlichen Autoxydierbarkeit wegen, keine reproduzierbaren Jodzahlen nach Wijs gaben. Wie zu erwarten, waren zwischen den krystallisierten β-Typen keine Unterschiede im Additionsvermögen festzustellen. Einwaagen von 0,200 g wurden in 10 ccm Eisessig gelöst mit 25 ccm Wijs'scher Jodlösung $1^1/_2$ Stunden der Reaktion überlassen.

β_1-K-Salz: 126,5, 125,5; β_2-K-Salz: 124,5, 125,5; α-K-Salz: 134,5, 133,5

[1]) Durch Wasser bewirkte Umlagerung:

$\beta_2 \rightarrow \beta(\beta_1)$ oder $\beta_3 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta(\beta_1)$.

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Panjab-Universität in Lahore (Indien)

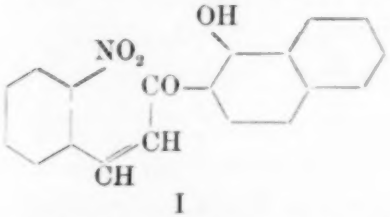
Versuche zur Darstellung von Mitteln gegen Malaria

Von **Jnanendra Nath Rây, Gurcharan Singh Ahluwalia** und **Basheshar Das Kochhar**

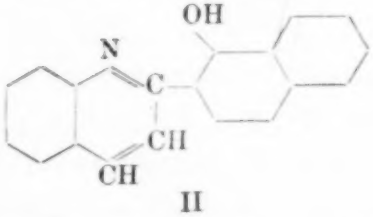
(Eingegangen am 24. Oktober 1932)

Die Tatsache, daß neuerdings von einem einfachen Naphthalinderivat festgestellt wurde, daß es die Eigenschaft eines Malariamittels besitzt, veranlaßte uns eine Reihe von leicht zugänglichen 2-Naphthyl-chinolinen herzustellen.

o-Nitrobenzaldehyd und andere aromatische Aldehyde, die eine Nitrogruppe in ortho-Stellung besitzen, lassen sich leicht mit 2-Acetonaphthol-1 in Gegenwart einer Spur Natriumhydroxyd zu Nitrochalkonen von der Formel I kondensieren.



I



II

Die Verbindung I und die analogen Substanzen gehen nach erfolgter Reduktion durch Ringschluß in Chinoline vom Typus II über. Die Verbindungen sind schwach basisch und liefern schwerlösliche Chlorhydrate.

Versuchsteil

8-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthol-1

3,7 g Aceto-2-naphthol-1 und 3 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 10 ccm Äthanol übergossen und unter Zusatz von 2 Tropfen einer 40 prozent. Natronlauge im Dampfbade behutsam erwärmt. Nach einigem Rühren scheidet sich eine krystallinische

Substanz aus; sie wurde filtriert, mit Alkohol und dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus heißem Eisessig umkrystallisiert, bildet sie tief scharlachrote Nadeln vom Schmelzpunkt 218°.

0,1358 g Subst.: 5,4 ccm N (28,5°, 741,4 mm).

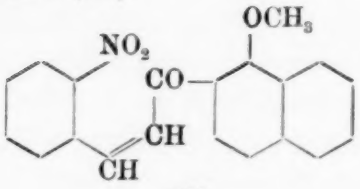
$C_{19}H_{13}O_4N$ Ber. N 4,38 Gef. N 4,30

2 g Aceto-2-naphthylmethyläther-1 und 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd in 5 ccm Äthanol lieferten in analoger Weise mit einem Tropfen Lauge den o-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther-1 (III); er zeigte nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 127°.

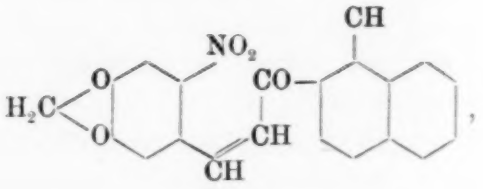
0,1357 g Subst.: 5,5 ccm N (32°, 743,2 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N$ Ber. N 4,2 Gef. N 4,33

In gleicher Weise entstand aus 3,9 g 3,4-Methylendioxy-6-nitrobenzaldehyd und 3,7 g Acetonaphthol-1 mit einer Spur Alkali: 6-Nitro-3,4-methylendioxybenzylidenaceto-2-naphthol-1 (IV),



III



IV

das nach Umkrystallisation aus heißer Essigsäure bei 205° schmolz.

0,1397 g Subst.: 5,5 ccm N (38,5°, 737,8 mm).

$C_{20}H_{15}O_6N$ Ber. N 3,86 Gef. N 4,11

6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthol-1, aus Nitroveratrumaldehyd und Acetonaphthol, schmolz, aus heißer Essigsäure umkrystallisiert, bei 245°.

0,1168 g Subst.: 4,25 ccm N (40°, 734,8 mm).

$C_{21}H_{15}O_6N$ Ber. N 3,86 Gef. N 3,73

Aceto-2-naphthylmethyläther-1 und Nitroveratrumaldehyd lieferten unter gleichen Bedingungen den 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther, Schmelzpunkt 202°.

0,1467 g Subst.: 5,4 ccm N (42°, 737,2 mm).

$C_{22}H_{17}O_6N$ Ber. N 3,56 Gef. N 3,74

Reduktion des o-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthols-1

Bildung des Chinolinderivates II

3 g Nitroverbindung wurden in ein Gemisch von 15 ccm Äthylacetat und 100 ccm Alkohol eingetragen und mit 5 g Stannochlorid (gelöst in 7 ccm Salzsäure D = 1,16) behandelt. Die Mischung wurde unter Zugabe von Zinnfolie 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, dann filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge lackmusneutral gemacht. Der entstandene Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol extrahiert. Die Lösung enthielt das Chinolinderivat, das nach Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 150° schmolz.

0,0946 g Subst.: 4,65 ccm N (35°, 737,8 mm).

$C_{19}H_{15}ON$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,18

Die Substanz ist in verdünnter Salzsäure wenig löslich, sie liefert ein Pikrat.

Das Nitroprodukt III bildet nach analoger Reduktion das entsprechende 2-α-Methoxynaphthylchinolin, das der stark alkalisch gemachten Lösung durch Chloroform entzogen wurde. Es schmolz nach Krystallisation aus absolutem Alkohol bei 105°.

0,1330 g Subst.: 5,9 ccm N (27,5°, 741,2 mm).

$C_{20}H_{15}ON$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,81

Produkt IV lieferte, ebenso behandelt, das 6,7-Methylendioxy-2-α-Hydroxynaphthylchinolin, Schmp. 235°.

0,1359 g Subst.: 5,8 ccm N (38,5°, 738,6 mm).

$C_{21}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,44 Gef. N 4,44

6,7-Dimethoxy-2-α-methoxynaphthylchinolin, aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten, hatte den Schmp. 170°.

0,1114 g Subst.: 4,4 ccm N (35°, 736,7 mm).

$C_{22}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,06 Gef. N 4,18

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin mit Natriumazid

Von **R. Stollé** und **Fr. Hanusch**

(Eingegangen am 7. Dezember 1932)

In der Mitteilung „Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-1,3-chinoxalin mit Natriumazid“ [1]) blieb die Frage offen, ob aus dem Dichlor-2,4-chinazolin Tetrazolo-1,2-azido-4-chinazolindihydrid-1,2 (IV) oder Tetrazolo-3,4-azido-2-chinazolindihydrid-3,4 (V) entstanden sei. Wir haben nun festgestellt, daß sich aus Chlor-2-äthoxy-4-chinazolin [2]) bei längerem Verrühren mit Natriumazid in siedendem Alkohol beim Einengen Krystalle vom Schmp. 165° abscheiden, die bei höherem Erhitzen Gasentwicklung zeigen und Tetrazolo-1,2-äthoxy-4-chinazolindihydrid-1,2 darstellen.

4,060 mg Subst.: 8,330 mg CO_2, 1,550 mg H_2O. — 3,784 mg Subst.: 1,078 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{10}H_9ON_5$	Ber. C 55,81	H 4,28	N 32,56
	Gef. „ 55,95	„ 4,27	„ 32,73

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich.

Durch Verseifung mit 2 n-Natronlauge tritt Ersatz der Äthoxylgruppe durch Hydroxyl ein. Das durch Ausfällen mit Salzsäure erhaltene Produkt stimmt in Schmelzpunkt und Eigenschaften, auch dem Schmelzpunkt einer Mischprobe, mit dem aus Tetrazolo-azido-chinazolindihydrid durch Behandeln mit Natriumäthylat erhaltenen Tetrazolo-oxy-chinazolindihydrid [1]) überein. Da nun die Konstitution des Chlor-2-äthoxy-4-chinazolins festliegt [3]), ist damit in dem Körper Schmp. 145° die Stellung der Azidogruppe in 4, also die Formel (IV) sichergestellt.

[1]) Dies. Journ. [2] **136**, 9 (1933).

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3867; Chem. Zentralbl. **1931**, II, 3104. Das von N. A. Lange u. F. E. Sheibley als goldgelbe Nadeln beschriebene Produkt wurde von uns nach Behandlung mit Tierkohle in farblosen Nadeln erhalten.

[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3696; Chem. Zentralbl. **1930**, II, 3412.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XLI

Derivate der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure

Von **Hanns John** und **Georg Behmel**

(Eingegangen am 9. Dezember 1932)

Die Darstellung der in der Überschrift genannten Säure und einiger ihrer Ester wurde in der Abhandlung „Chinolinderivate, XL“ [1]) mitgeteilt. Das Ergebnis der pharmakologischen Untersuchung dieser Verbindungen führte zur Gewinnung weiterer Derivate der in Frage stehenden Säure, von denen hier zunächst die Bereitung des als Ausgangsmaterial erforderlichen Chlorides, des zum gleichen Zwecke notwendigen β-Chloräthylesters, des Diäthylamids und des Äthanolamids beschrieben sei.

Betreffs Darstellung des Säurechlorides durch Behandlung der Säure mit Thionylchlorid nach H. Meyer [2]) sei bemerkt: Vorversuche zeigten, daß ein Verdünnungsmittel angewandt werden muß und daß bei Benutzung von Benzol und $1^1/_2$ Teilen Thionylchlorid längeres als 4stündiges Erhitzen nicht zu dem angestrebten Produkt führt.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-chlorid,
$C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_2.COCl$

5 g nach H. John und G. Behmel [3]) bereitete, sorgfältig getrocknete und fein gepulverte Säure (Schmp. 256—261°), suspendiert in 50 ccm wasser- und thiophenfreiem Benzol, und

[1]) H. John u. G. Behmel, dies. Journ. [2] **135**, 215 (1932)
[2]) Monatsh. **22**, 109, 415, 777 (1901).
[3]) Dies. Journ. [2] **135**, 218 (1932).

7,5 g Thionylchlorid (Merck puriss.) werden 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Flüssigkeit im Vakuum entfernt, hierauf so lange evakuiert, bis der Geruch des Thionylchlorides verschwunden ist, der hellbraune Rückstand mit 100 ccm Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 5 g. Schmp. 272°.

Bestimmungen des Chlorgehaltes[1]), die mit Proben von mehreren, unter den oben angegebenen Bedingungen angestellten Versuchen durchgeführt wurden, ergaben im Mittel 17,2% Cl.

$C_{17}H_{13}ON_2Cl$ Ber. Cl 11,8 $C_{17}H_{13}ON_2Cl.HCl$ Ber. Cl 21,0

Die Substanz löst sich zu einem geringen Teil in Äther und Benzol mit gelber Farbe. — Kochen mit absol. Alkohol liefert in quantitativer Ausbeute und bereits sehr rein den schon beschriebenen Äthylester.[2])

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-β-chloräthylester,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_2.COO.CH_2.CH_2Cl$

1 g möglichst frisch bereitetes Säurechlorid, aufgeschlämmt in 5 ccm Benzol, wird mit 4 g β-Chloräthylalkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf das Benzol abdestilliert, der dickflüssige Rückstand im Kolben in etwa 100 ccm Wasser gegossen, dieses mit n/1-Soda alkalisiert und 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dann wird der hellgraue Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 0,9 g. Die Substanz sintert bei 90° und schmilzt bei 95°. Umlösen aus 80 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 98°. Umkrystallisation aus 15 ccm 80prozent. Alkohol ergibt derbe, prismatische Nadeln, nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm Benzin sehr dünne Nadeln vom Schmp. 104°. Nochmalige Umkrystallisation aus 20 ccm 80prozent. Methylalkohol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,0735 g Subst.: 5,4 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_2Cl$ Ber. N 8,23 Gef. N 8,14

---

[1]) H. Meyer, Monatsh. 22, 109, 415 (1901).
[2]) H. John u. G. Behmel, a. a. O.

Der Ester löst sich in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Benzol, schwerer in heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-diäthylamid,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_2.CO.N(C_2H_5)_2$

Zu 1 g Säurechlorid wird eine Lösung von 0,4 g wasserfreiem Diäthylamin in 2 ccm trocknem Benzol unter Kühlung zugefügt, diese Mischung verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 20 ccm n/1-Soda verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum, später bei 100° getrocknet. Menge: 0,6 g. Schmp. 145°. — Aus dem Filtrat und dem Waschwasser werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,4 g bei 256—261° schmelzende Säure erhalten. — Umlösen der 0,6 g aus 50 ccm heißem Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 148°. Umkrystallisation der so erhaltenen 0,5 g aus 80 ccm Benzin liefert farblose, lange, prismatische Nadeln, die bei 149° schmelzen.

0,0731 g Subst.: 8,3 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{21}H_{23}ON_3$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,58

Das Diäthylamid löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, heißem Benzol und Chlorbenzol, schwerer in heißem Benzin, fast nicht in Äther und Wasser.

Die Verbindung löst sich leicht bei Zimmertemperatur in 2 n-Salzsäure und Schwefelsäure. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung Büschel farbloser, haarförmiger Nadeln, die sich in der Hitze leicht lösen, Kaliumchromat erzeugt einen undeutlich krystallisierten, in der Hitze leicht löslichen, gelben Niederschlag, Kaliumferrocyanid bewirkt Ausscheidung von in der Hitze löslichen Drusen, die aus kleinen Krystallen bestehen. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung einen dunkelgefärbten Niederschlag. — Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu der farblosen Lösung des Diäthylamids in konz. Schwefelsäure verändert nicht deren Aussehen, Natriumnitritlösung erzeugt eine dunkelgelbe Färbung.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-äthanolamid,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CH_2OH$

1,5 g Säurechlorid werden in 10 ccm trocknem Benzol suspendiert, 1,5 g β-Aminoäthylalkohol zugesetzt, die Flüssig-

keit nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der so erlangte hellbraune Rückstand mit 10 ccm n/1-Soda verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,2 g. Schmp. 208°. Umkrystallisation aus 600 ccm Xylol erhöht den Schmelzpunkt auf 210°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 350 ccm Chlorbenzol liefert farblose, kleine prismatische Plättchen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,0974 g Subst.: 11,3 ccm N (24°, 759 mm).

$C_{19}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 13,08 Gef. N 12,93

Dieses Amid löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol, schwerer in heißem Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther, Chloroform, Benzol, Benzin und Wasser.

Die Verbindung löst sich bei Zimmertemperatur leicht in 2n-Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Aus der salzsauren Lösung kommen nach einigem Stehen kugelige Drusen kurzer, prismatischer Nadeln, aus der salpetersauren lange dünne Nadeln. Quecksilberchlorid, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid bewirken in der salzsauren Lösung keinen Niederschlag. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung dunkelgefärbte, kleine Krystalle. — Die farblose Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure zeigt eine schwach blauviolette Fluorescenz.

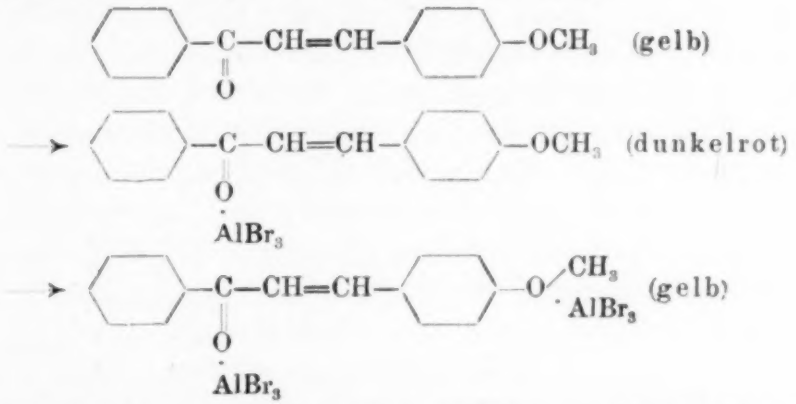
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Unterscheidung von O-Methyl- und N-Methylgruppen

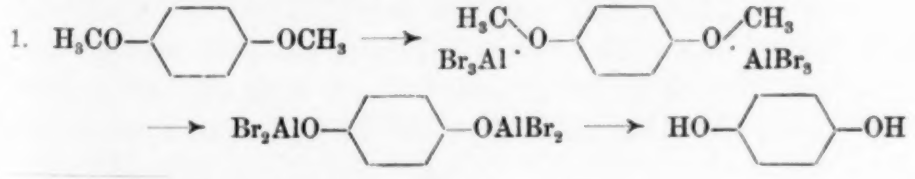
Von **P. Pfeiffer** und **E. Ochiai**

(Eingegangen am 16. Dezember 1932)

P. Pfeiffer und E. Haack[1]) haben vor kurzem eingehend das Verhalten von einfachen Phenoläthern, vor allem aber von gesättigten und ungesättigten Methoxyketonen gegen Aluminiumbromid untersucht. Sie konnten zeigen, daß sich das $AlBr_3$-Molekül stets primär an den Carbonylsauerstoff anlagert und erst nach Absättigung dieses Sauerstoffatoms an den Äthersauerstoff tritt, entsprechend folgendem Beispiel:

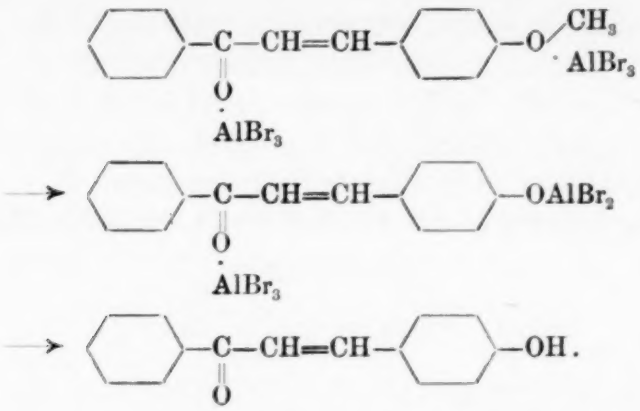


Sie fanden ferner, daß alle $AlBr_3$-Additionsprodukte, in denen $AlBr_3$ am Äthersauerstoff sitzt, beim Erhitzen ihrer Benzollösungen in $AlBr_2$-Substitutionsprodukte übergehen, aus denen dann mit Wasser freie Phenole entstehen. Zwei Beispiele solcher Entmethylierungen seien hier angeführt:



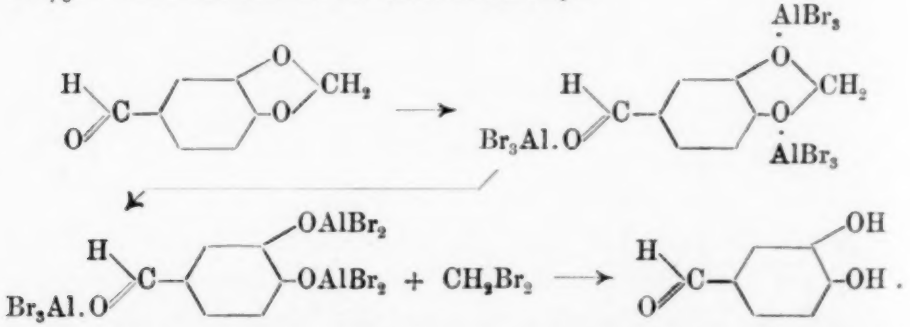
[1]) Ann. Chem. **460**, 156 (1928).

2.



Mosettig und Burger[1]) haben dann später mitgeteilt, daß sich auch aromatische Methylenäther mit Aluminiumbromid glatt in freie Brenzkatechine überführen lassen, wobei für den Methylenätherrest —O—CH_2—O— stets 2 Mol. $AlBr_3$ erforderlich sind. Diese Entmethylenierung verläuft nach ihnen besonders gut in Nitrobenzollösung.

Wir haben den Versuch von M. u. B. der Entmethylenierung des Piperonals wiederholt, aber als Lösungsmittel statt Nitrobenzol Benzol gewählt. Wir nahmen auf 1 Mol. Piperonal 3 Mol. $AlBr_3$ (vgl. auch M. u. B.), erwärmten die Benzollösung auf dem Wasserbad und erhielten so in einer Ausbeute von 49% d. Th. reinen Protocatechualdehyd:



Aus Aceton und dann aus Äther umkrystallisiert schmolz der Protocatechualdehyd bei 151–152° (Literaturangabe 153–154°).

Die Reaktionsmasse war nun so aufgearbeitet worden, daß nach Zusatz von Wasser stark alkalisch gemacht worden war, dann die Benzolschicht abgehoben und aus der alkalischen Schicht der Protocatechualdehyd mit Salzsäure in Freiheit ge-

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2988 (1930).

setzt und in Äther gelöst worden war. Aus der Benzolschicht schieden sich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Verdunsten farblose Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther und nachträglicher Sublimation bei 216° schmolzen. Die Ausbeute betrug 8,5%.

Nach der Analyse der aus Äther umkrystallisierten Substanz vom Schmp. 216° lag nichts anderes als Anthracen vor, welches in reinem Zustand bei 216,5° schmilzt.

4,452, 4,659 mg Subst.: 15,400, 16,015 mg CO_2, 2,240, 2,350 mg H_2O. — 0,229, 0,320 mg Subst. in 4,12, 4,59 mg Campher: $\Delta t = 12{,}3°$, 16,1°.

$C_{14}H_{10}$	Ber. C 94,38	H 5,66	Mol.-Gew. 178	
	Gef. „ 94,34, 93,75	„ 5,63, 5,64	„ 180, 173.	

Die Entstehung des Anthracens als Nebenprodukt ist leicht verständlich; bei der Entmethylenierung des Piperonals bildet sich ja Methylenbromid, welches sich unter dem Einfluß des Aluminiumbromids mit Benzol zum Dihydroanthracen kondensiert, das seinerseits durch den Luftsauerstoff zum Anthracen oxydiert wird.

Im Gegensatz nun zu den Methoxy- und Methylendioxygruppen werden die Methylaminogruppen unter den von uns stets gewählten Bedingungen — Erhitzen in Benzollösung — von Aluminiumbromid nicht angegriffen. Dieser Unterschied war zu erwarten. Die Voraussetzung der Löslösung des Methyls vom Stickstoff wäre ja die primäre Anlagerung von $AlBr_3$ an den stickstoffhaltigen Rest. Eine derartige Addition ist aber bei der geringen Affinität des Aluminiumbromids zu den Aminen außerordentlich unwahrscheinlich.

Mit Hilfe von Aluminiumbromid lassen sich also CH_3–O- und CH_3–N-Gruppen leicht voneinander unterscheiden.

Versuch 1. Eine Lösung von 2 g Dimethylanilin in Benzol wurde nach Zusatz von 9 g $AlBr_3$ 5 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugegeben, die benzolische Schicht abgehoben, die wäßrige Schicht stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Benzolschicht gab beim Verdunsten fast keinen Rückstand; die Ätherschicht hinterließ eine braungefärbte ölige Flüssigkeit (Ausbeute 1,8 g), die sich als unverändertes, etwas verfärbtes Dimethylanilin

erwies. Die Prüfung auf primäres Amin (Diazotieren, Kupplen mit β-Naphthol) verlief negativ; auch ließ sich kein Acetylderivat darstellen. Mit Äthyljodid in Benzollösung entstand glatt das farblose Jodid $[C_6H_5N(CH_3)_2(C_2H_5)]J$ vom Schmelzpunkt 135° (Literaturangabe 135°).

Versuch 2. Eine benzolische Lösung von 2,6 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wurde mit 5,4 g $AlBr_3$ versetzt und dann 6 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugegeben, die Benzolschicht abgehoben, die wäßrige Schicht mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beide Lösungen (die benzolische und die ätherische) gaben beim Verdunsten ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 135°, das sich nach Analyse und Eigenschaften als p-Dimethylaminotriphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, erwies, dessen Schmelzpunkt in der Literatur zu 133° angegeben ist.

5,003, 4,920 mg Subst.: 16,05, 15,81 mg CO_2, 3,300, 3,240 mg H_2O. — 2,782 mg Subst.: 0,118 ccm N (22°, 765 mm). — 0,239, 0,272 mg Subst. in 2,750, 2,870 mg Campher: Δt = 12,2°, 13,7°.

$C_{21}H_{21}N$	Ber. C 87,80	H 7,37	N 4,88	M 287	
	Gef. „ 87,49, 87,64	„ 7,38, 7,37	„ 4,94	„ 285, 277.	

Aluminiumbromid hat also auch in diesem Fall nicht entmethylierend gewirkt; der Dimethylaminobenzaldehyd hat sich aber in ganz normaler Weise mit dem Lösungsmittel Benzol unter dem Einfluß von $AlBr_3$ zum p-Dimethylaminotriphenylmethan kondensiert.